



José Armando Andrade Leitão

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Funcionalização de Nanofibras de Carbono em Fase Gasosa

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Ignacio Martín Gullón, Prof. Doutor, UA
Elemento de Ligação: Isabel Fonseca, Prof. Doutora, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria da Ascensão Carvalho Fernandes Miranda Reis
Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos
Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca



Fevereiro de 2013

FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO EM FASE GASOSA

© José Armando Andrade Leitão, FCT-UNL, Universidade Nova de Lisboa, 2012

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Quero agradecer a todas as pessoas sem as quais a elaboração deste trabalho não seria possível: ao Doutor Ignacio Martín Gullón, cuja boa disposição, paciência e supervisão foram essenciais para o término deste trabalho, à Doutora Isabel Fonseca cuja supervisão e apoio me permitiram a conclusão do grau de Mestrado na FCT-UNL, Dr. Ignacio Aracil Saéz, Dr^a Iluminada Rodriguez e Dr^a Helena Varela, Estefania, Maria Dolores e Lorena Rey, Gonçalo Duarte, João Reis, Ricardo, Mila, Maria Muñoz, Daniel, Raul, Carmen, Nuria, Filipe Santos e Paulo, André Carvalho e Helena Branco, à minha noiva Sarah Hicks pela sua compreensão, ao meu irmão Raul pela sua persistência e apoio, Adélia, Pedro & João, tia Maria do Céu e aos meus pais, Maria José e Zeferino Leitão.

Resumo

Neste trabalho estudou-se o processo de incorporação de grupos funcionais, também denominado por *funcionalização*, de nanofibras de carbono, do tipo *stacked cup* ou *helical ribbon*. Para a introdução de grupos oxigenados, utilizou-se ar ozonizado, enquanto que para a introdução de grupos azotados se utilizou a amoxidação (misturas de ar-amoníaco) e vapores de decomposição de ureia. As nanofibras comerciais, (fabricadas pelo Grupo Antolín) foram submetidas primeiro a um tratamento de desmineralização em fase líquida com ácido clorídrico para reduzir a quantidade de matéria mineral, na sua maior parte compostos de níquel, já que estes interferem na caracterização.

As amostras foram caracterizadas usando várias técnicas: Método de Boehm, TG-TPD-MS (termogravimetria de massa), XPS e FTIR.

O processo utilizando ozono permitiu funcionalizar a superfície com grupos de oxigénio tais como o carbonilos e carboxilos. O processo de funcionalização com amoníaco permitiu aumentar a percentagem mássica de azoto com o aumento do tempo de amoxidação. Este tratamento permitiu-nos introduzir um teor reduzido de aminas alifáticas, amidas e outros compostos nitro, provavelmente devido às altas temperaturas utilizadas, que provocaram a degradação dos grupos azotados. O processo utilizando ureia permitiu introduzir algumas aminas e grupos azotados, especialmente para as amostras curadas em azoto e preparadas com maior percentagem mássica de ureia.

Palavras Chave: *Carbono, nanofibras, caracterização, funcionalização, ozono, amoníaco, ureia, fase gasosa*

Abstract

In this work we studied the process of incorporating functional groups, also denominated as *functionalization*, onto carbon nanofibers (CNF) of the type ‘stacked cup’ or ‘helical ribbon’. For the introduction of oxygenated groups, ozonized air was used, while in the case of introducing nitrogenated groups the ammoxidation process was used (air-ammonia mix) and urea decomposition vapors. The commercial nanofibers (manufactured by Grupo Antolín) were first demineralized using hydrochloric acid, in order to reduce the content of mineral matter, mostly nickel compounds, as these interfere with the characterization.

The samples were characterized using several techniques: Boehm Method, TG-TPD MS (mass thermogravimetry), XPS and FTIR.

The process using ozone allowed the surfaces to be functionalized with oxygen groups such as carbonyl and carboxylic groups. The process of functionalization using ammonia permitted to increase the mass percentage of nitrogen as the ammoxidation time increased. This treatment allowed for the introduction of reduced amount of aliphatic amines, amides and other nitro compounds, probably due to the high temperatures used in the process, which caused the degradation of the nitrogenated groups. The process using urea allowed the introduction of some amines and nitrogenated groups, especially for the samples cured in nitrogen, and using a high mass percentage of urea.

Keywords: *Carbon, nanofibers, characterization, functionalization, ozone, ammonia, urea, gaseous-phase*

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Nanofibras de carbono	1
1.2 Síntese e morfologia das nanofibras de carbono	1
1.3 Métodos de produção de nanofibras de carbono	2
1.4 Funcionalização de nanofibras	4
1.5 Métodos de caracterização das amostras funcionalizadas	5
1.5.1 Análise elementar CHNS-O	5
1.5.2 Espectroscopia de Raios-X (XPS)	5
1.5.3 Termogravimetria associada a Espectrometria de Massas (TG-MS)	7
1.5.4 Espectroscopia Infra-vermelha com Transformada de Fourier (FT-IR)	9
1.5.5 Métodos de Boehm:	10
2. Parte Experimental	13
2.1 Estudo preliminar de desmineralização de GANF 4 DS	14
2.1.1 Procedimento experimental:	15
2.1.2 Protocolos de desmineralização das nanofibras de carbono	16
2.2 Funcionalização com Ozono	18
2.2.1 Protocolo experimental:	21
2.3 Funcionalização com Amoníaco	22
2.3.1 Protocolo experimental:	24
2.4 Funcionalização com ureia sólida	25
2.4.1 Protocolo Experimental	26
3. Discussão e Resultados	29
3.1 Caracterização de amostras funcionalizadas com ozono	29
3.1.1 Métodos de Boehm	29
3.1.2 Caracterização por TG-MS (Thermogravimetric analysis - Mass Spectrometry)	31
3.1.3 Caracterização XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)	39
3.2 Caracterização das amostras funcionalizadas com amoníaco	48
3.2.1 Caracterização por Análise Elementar CHNS	48
3.2.2 Caracterização por XPS	49
3.2.3 Caracterização FT-IR (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy)	57
3.3. Caracterização das amostras funcionalizadas com ureia	60
3.3.1 Caracterização por análise elementar CHNS	60

3.3.2 Caracterização por XPS	61
3.3.3 Caracterização FTIR (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy).....	65
4. Conclusões e Trabalho Futuro.....	67
5. Referências Bibliográficas	71
A. Apêndices	73
I. Funcionalização com Ozono: Dados de aumento de peso.	a
II. Curvas de Titulação para as Amostras Funcionalizadas com Ozono	a

Índice de Imagens:

Fig. 1.1– Estruturas de nanofilamentos de carbono, classificadas de acordo com o ângulo das camadas/placas de grafeno, com respeito ao eixo do filamento. (a) Stacked; (b) Herringbone/Stacked Cup e (c) Nanotubular. []	2
Fig. 1.2– Esquema do processo <i>Floating Catalyst Method</i> . [4]	3
Fig. 1.3– Funcionamento da espectroscopia fotoelectrónica de raios X. [] Retirado de: ' <i>Principle of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)</i> '.	7
Fig. 1.4– TG-MS do CaC_2O_4 para quantificação de grupos oxigenados numa amostra de carbono. [8]	8
Fig. 1.5– Grupos superficiais no carbono e a sua decomposição por TPD. [9]	9
Fig. 2.1– Imagem de microscopia electrónica de varrimento (SEM) das CNF desmineralizadas.	17
Fig. 2.2– Imagem de microscopia electrónica de varrimento (SEM) das CNF desmineralizadas.	17
Fig. 2.3– Caminhos possíveis para a reação do ozono com a superfície do carbono. Retirado de Hung-Lung Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang. <i>The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment</i> . <i>Chemosphere</i> 47 (2002) 257–265. []	18
Fig. 2.4– Reactor tubular de quartzo + forno	20
Fig. 2.5– Omega Mass Flow Controller Mod. FMA5518.....	20
Fig. 2.6– Gerador de Ozono COM AD-01	20
Fig. 2.7– Forno rotatório CARBOLITE	23
Fig. 2.8– Reactor de quartzo do forno rotatório	23
Fig. 2.9– Montagem experimental para o processo de funcionalização com amoníaco.	23
Fig. 2.10– Montagem experimental do equipamento utilizado: 1 reactor AOX Euroglass 1600, controlador de fluxo OMEGA e forno com termopar.	26
Fig. 3.1– Gráficos de TG-MS para amostras de GANF 4 DS e GANF desmineralizada com HCl. [8]	32
Fig. 3.2– Gráfico TG-MS para a amostra GANF 4 DS 30.....	33
Fig. 3.3– Gráfico TG-MS para a amostra GANF 4 DS 60.....	33
Fig. 3.4– Gráfico TG-MS para a amostras GANF 4 DS 90.	34
Fig. 3.5– Gráfico TG-MS para a amostras GANF 4 DS 150.	34
Fig. 3.6– Gráfico TG-MS para a amostras GANF 4 DS 240.	35
Fig. 3.7– Gráfico TG-MS para a amostras GANF 4 DS 600.	35
Fig. 3.8– Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 30.....	36
Fig. 3.9– Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 60.....	36
Fig. 3.10– Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 90.....	37
Fig. 3.11– Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 150.....	37
Fig. 3.12– Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 240.....	38
Fig. 3.13– Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 600.....	38
Fig. 3.14– Espectro C1s para GANF 4.....	40
Fig. 3.15– Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 30.....	40
Fig. 3.16– Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 60.....	41

Fig. 3.17– Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 90.....	41
Fig. 3.18– Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 150.....	42
Fig. 3.19– Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 240.....	42
Fig. 3.20– Espectro C1s para GANF HCl.....	43
Fig. 3.21– Espectro C1s para a amostra GANF HCl 30.....	44
Fig. 3.22– Espectro C1s para a amostra GANF HCl 60.....	44
Fig. 3.23– Espectro C1s para a amostra GANF HCl 90.....	45
Fig. 3.24– Espectro C1s para a amostra GANF HCl 150.....	45
Fig. 3.25– Espectro C1s para a amostra GANF HCl 240.....	46
Fig. 3.26– Espectro C1s para a amostra GANF HCl 600.....	46
Fig. 3.27– Espectro N obtido por análise XPS da amostra C/T300/60.....	50
Fig. 3.28– Espectro C1s para a amostra GANF 4 DS.....	51
Fig. 3.29– Espectro C1s para a amostra GANF HCl.....	51
Fig. 3.30– Espectro C1s para a amostra C/T300/60.....	52
Fig. 3.31– Espectro C1s para a amostra C/T300/120.....	52
Fig. 3.32– Espectro C1s para a amostra C/T300/180.....	53
Fig. 3.33– Espectro C1s para a amostra C/T350/180.....	53
Fig. 3.34– Espectro C1s para GANF 4 DS.....	54
Fig. 3.35– Espectro C1s para GANF HCl.....	54
Fig. 3.36– Espectro C1s para a amostra C/O3/T300/60.....	55
Fig. 3.37– Espectro C1s para a amostra C/O3/T300/120.....	55
Fig. 3.38– Espectro C1s para a amostra C/O3/T300/180.....	56
Fig. 3.39– Espectro C1s para a amostra C/O3/T350/180.....	56
Fig. 3.40– Excerto do espectro de FT-IR para as amostras referentes a GANF HCl desmineralizada submetida a amoxidação a 60, 120 e 180 minutos e a temperaturas de 300 °C e 350 °C.....	57
Fig. 3.41– Excerto do espectro de FT-IR para as amostras referentes a GANF HCl desmineralizada submetida a ozonização preliminar (90 mins) antes da amoxidação a 60, 120 e 180 minutos e a temperaturas de 300/350 °C.....	58
Fig. 3.42– Espectro N1s da GANF 4 DS.....	62
Fig. 3.43– Espectro N1s da GANF HCl.....	63
Fig. 3.44– Espectro N1s da amostra U1O3.....	63
Fig. 3.45– Espectro N1s da amostra U2O3.....	64
Fig. 3.46– Espectro N1s da amostra U5O3.....	64
Fig. 3.47– Espectro N1s da amostra U1O3.....	65
Fig. 3.48– Excerto do espectro de FT-IR para as amostras referentes a GANF HCl desmineralizada funcionalizada com ureia.....	66
Fig. A.1– Curva de titulação do Boehm Ácidos Totais para as amostras funcionalizadas com ozono GANF 4 DS 30, 60 e 90 minutos.....	b
Fig. A.2– Curva de titulação do Boehm Ácidos Totais para as amostras funcionalizadas com ozono GANF 4 DS 150, 240 e 600 minutos.....	c
Fig. A.3– Curva de titulação do Boehm Carboxílicos para as amostras funcionalizadas com ozono GANF 4 DS 30, 60 e 90 minutos.....	d

Fig. A.4– Curva de titulação do Boehm Carboxílicos para as amostras funcionalizadas com ozono GANF 4 DS 150, 240 e 600 minutos.....	e
Fig. A.5– Curva de titulação do Boehm Ácidos Totais para as amostras funcionalizadas com ozono GANF HCl 30, 60 e 90 minutos.	f
Fig. A.6– Curva de titulação do Boehm Ácidos Totais para as amostras funcionalizadas com ozono GANF HCl 150, 240 e 600 minutos.	g
Fig. A.7– Curva de titulação do Boehm Carboxílicos para as amostras funcionalizadas com ozono GANF HCl 30, 60 e 90 minutos.	h
Fig. A.8– Curva de titulação do Boehm Carboxílicos para as amostras funcionalizadas com ozono GANF HCl 150, 240 e 600 minutos.	i

Índice de Tabelas:

Tab. 1.1– Energias de ligação de grupos oxigenados ligados a átomos de carbono. [6].....	6
Tab. 1.2– Energias de ligação de grupos azotados ligados a átomos de carbono. [6].....	6
Tab. 1.3– Atribuições das posições dos picos para a região $3700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ e correspondentes bandas para funcionalidades oxigenadas em superfícies de carbono. [6]	10
Tab. 1.4– Atribuições das posições dos picos para a região $1700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ – Banda de absorção correspondente a grupos azotados. [6]	10
Tab. 1.5– Sais utilizados no método de Boehm	11
Tab. 2.1– Propriedades da GANF 4 DS utilizada. [4].....	13
Tab. 2.2– Amostras usadas neste estudo de desmineralização. As amostras de nanofibra foram calcinadas num forno para em seguida se estudar e comparar as cinzas (NiO) resultantes.	15
Tab. 2.3– Amostras funcionalizadas com ozono.....	19
Tab. 2.4– Amostras funcionalizadas com amoníaco	22
Tab. 2.5– Amostras funcionalizadas com ureia.	25
Tab. 3.1– Resultados para as amostras de CNF não desmineralizadas, submetidas a funcionalização com ozono, comparando com as CNF não funcionalizadas, GANF 4 DS e GANF HCl.	29
Tab. 3.2– Resultados para as amostras de CNF desmineralizadas, submetidas a funcionalização com ozono, comparando com as CNF não funcionalizadas, GANF 4 DS e GANF HCl.....	29
Tab. 3.3– Quantidades de H_2O e CO_2 libertadas por decomposição de cada amostra para a caracterização TG-MS.....	31
Tab. 3.4– Percentagens mássicas de C e O para as amostras de GANF funcionalizadas com ozono.	39
Tab. 3.5– Composição atómica CHNS das amostras funcionalizadas com amoníaco.....	48
Tab. 3.6– Percentagens mássicas determinadas por XPS para as amostras funcionalizadas com amoníaco.	49
Tab. 3.7– Composição atómica CHNS das amostras funcionalizadas com ureia.	60
Tab. 3.8– Percentagens mássicas de C, O e N para as amostras funcionalizadas com ureia.	61

Abreviaturas utilizadas:

Nanofibras de carbono	CNF
Nanotubos de carbono	CNT
Single Wall Nanotubes	SWNT
Multi Wall Nanotubes	MWNT
Vapor Grown Carbon Fibers	VGCF
Chemical Vapour Deposition	CVD
Grupo Antolín Nanofibras	GANF
Debulked and Stripped	DS
Análise Elementar	AE
Espectroscopia de Infravermelhos c. Transformadas de Fourier	FT-IR
Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X	XPS
Microscopia Electrónica de Varrimento	SEM

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nanofibras de carbono

Em 1991 Ijima [1] obteve nanotubos de carbono (CNTs) de grande pureza, sendo estes um produto secundário do processo de arco eléctrico usado na síntese de fullerenos. Este foi um processo pioneiro, uma vez que não utilizava um catalisador metálico. A partir dessa altura, o interesse nos nanotubos de carbono aumentou devido às suas propriedades estruturais, mecânicas, e condutoras. Estes materiais têm inúmeras aplicações práticas como por exemplo, o reforço mecânico de estruturas de materiais compósitos, aumentam a condução eléctrica em superfícies, são usados no armazenamento de gases, sensores térmicos, ou são ainda usados como suportes catalíticos.

No entanto, existem outros métodos de produção de nanofilamentos de carbono que consistem no crescimento catalítico em fase gasosa por deposição de carbono (CVD). Existem vários métodos propostos (Olberlin [2], Baker [3]), que permitem obter não só CNT de parede simples (SWNTs) ou de parede múltipla (MWNTs) mas muitos outros tipos de estruturas. Denominamos como nanofibras de carbono (CNF) todos os filamentos de carbono cujo tamanho seja inferior a 100 nm, e cuja morfologia se distinga da dos nanotubos de carbono. Estas nanofibras possuem propriedades muito semelhantes às dos CNTs, tendo um custo de produção inferior.

As suas estruturas podem ser diferentes de acordo com o método de produção utilizado, o precursor e a orientação no que diz respeito ao eixo do filamento de carbono.

1.2 Síntese e morfologia das nanofibras de carbono

As nanofibras (CNF) e nanotubos de carbono (CNT) são produzidos através da difusão de carbono através de um catalisador metálico e a sua subsequente deposição como filamentos grafíticos. Dependendo do catalisador metálico e das condições de síntese (temperatura, composição da mistura usada, etc.) podemos obter assim diferentes nano-estruturas. Na figura 1.1 representam-se algumas destas estruturas.

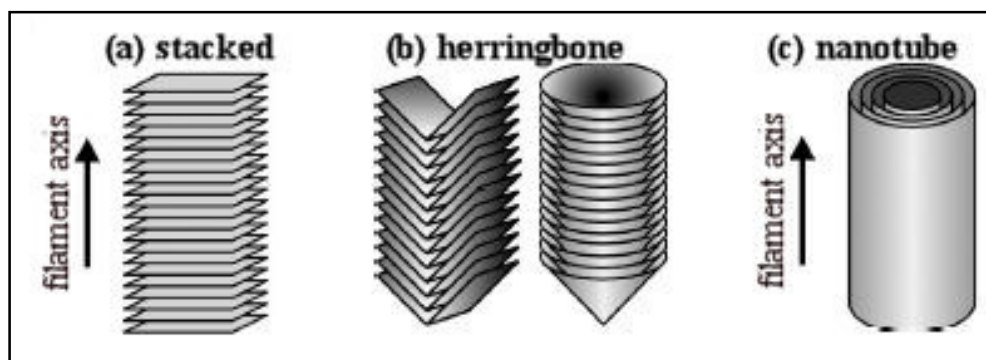


Fig. 1.1 – Estruturas de nanofilamentos de carbono, classificadas de acordo com o ângulo das camadas/placas de grafeno, com respeito ao eixo do filamento. (a) Stacked; (b) Herringbone/Stacked Cup e (c) Nanotubular. [3]

Os CNTs são constituídos estruturalmente por camadas cilíndricas de grafeno, que formam uma cavidade oca no seu interior, enquanto que as CNFs consistem no empilhamento de várias placas de grafite orientadas com um ângulo em relação ao eixo da fibra. Nas fibras *stacked* (empilhadas), o ângulo das fibras é perpendicular ao eixo, e nas fibras *herringbone* ou *stacked-cup* as fibras estão inclinadas em relação ao eixo. Para as fibras nanotubulares CNTs, as camadas estão dispostas de forma paralela ao eixo do filamento, tanto SWNT como MWNT.[3]

1.3 Métodos de produção de nanofibras de carbono

Actualmente o método de Deposição Química de Vapor (Catalytic Chemical Vapor Deposition ou CVD) é um dos métodos mais utilizados para produzir CNTs e CNFs atualmente, tendo sido esta técnica de produção desenvolvida principalmente a partir dos anos 80, usando nanopartículas de catalisador metálico (Fe, Co ou Ni). O processo é efetuado em fase gasosa, usando uma mistura de hidrocarbonetos ou simplesmente monóxido de carbono. O crescimento é efectuado a altas temperaturas. O gás contendo hidrocarbonetos decompõe-se na superfície frontal da partícula metálica, sendo então "precipitado" na parte traseira da partícula para formar assim o filamento de carbono. Isto implica pois que o diâmetro do filamento terá o mesmo diâmetro que a partícula de catalisador. Este processo é realizado a temperaturas mais baixas do que os processos de ablação por laser ou descarga em arco (gama de temperaturas entre 700-1400 K) e decorre até à desativação da superfície catalítica da partícula metálica, que pode demorar minutos ou até horas.

Outro método de fabrico de nanofibras é a produção por Arco Eléctrico (Carbon arc discharge). O método de descarga em arco eléctrico foi descrito por Ijima em 1991 [1], quando detectou a formação de filamentos de carbono após utilizar um processo de descarga em arco utilizando eléctrodos de grafite, ao tentar produzir fulerenos. O processo permite obter estas estruturas sem ser necessária a presença de um catalisador. Este processo, assim como o de ablação por laser é um processo que se efectua a temperaturas bastante elevadas ($>3000\text{ K}$) e são bastante rápidos (na ordem dos ms- μs).

Por fim, um método particularmente interessante de produção de nanofibras de carbono por CVD é o método de catalisador flutuante (*Floating Catalyst Method*). Este método de produção contínuo utiliza partículas catalíticas metálicas tais como Fe, Ni ou Co. A fonte de carbono para este processo pode utilizar hidrocarbonetos como benzeno, n-hexano e acetileno. Na figura 1.2 apresenta-se o esquema deste processo [4]:

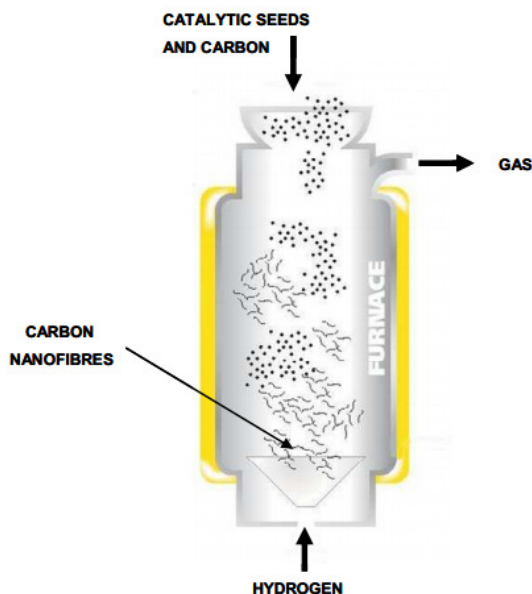


Fig. 1.2 – Esquema do processo *Floating Catalyst Method*. [4]

As partículas catalíticas são introduzidas pela parte superior da câmara de reação, não se encontrando portanto num suporte mas sim flutuando livremente na corrente de gases. À medida que o catalisador desce ao longo do forno, os filamentos vão crescendo e engrossando devido à decomposição dos hidrocarbonetos na superfície das partículas catalíticas. A temperatura deste processo pode variar entre os $1050 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.4 Funcionalização de nanofibras

As nanofibras podem sofrer tratamentos químicos de modo a melhorar as suas propriedades. Estes tratamentos podem ter como objectivo a purificação das nanofibras, a alteração da sua superfície activa, ou a introdução de grupos químicos nas mesmas (funcionalização).

Visto que as nanofibras possuem uma elevada área superficial, podemos proceder a um processo de funcionalização da sua superfície, que consiste em se introduzirem grupos funcionais oxigenados ou azotados nas nanofibras de carbono. Este tratamento químico pode provocar alterações nas propriedades químicas e eléctricas das nanofibras, ou até mesmo criar novas propriedades.

Neste estudo, submetemos as CNF a um tratamento ácido, lavando-as com HCl para lhes retirar o conteúdo mineral. Este tratamento não afecta nem a estrutura das nanofibras GANF nem a sua superfície. [5]

1.5 Métodos de caracterização das amostras funcionalizadas

1.5.1 Análise elementar CHNS-O

A análise elementar determina as percentagens mássicas dos elementos C, H, N e S da amostra. Esta técnica consiste numa combustão '*flash*' das amostras numa atmosfera de oxigénio a altas temperaturas. Os gases de CO₂, H₂O, SO₂ e N₂ gerados na combustão atravessam um cromatógrafo de gases com um detector de condutividade térmica (TCD). A comparação entre o cromatograma resultante e o de um padrão, com quantidades de CHNS semelhantes às da amostra, permite a quantificação destes compostos. A quantidade de oxigénio pode determinar-se pela diferença entre 100% e a soma das percentagens de C, H, N e S. As cinzas foram determinadas por calcinação da amostra. [5]

1.5.2 Espectroscopia de Raios-X (XPS)

A técnica de difracção de Raios-X é utilizada para identificar qualitativamente a composição mineral de uma amostra. Esta técnica permite obter a composição química de várias superfícies de materiais até uma profundidade de 1-2 nm. Podem-se detetar todos os elementos, com a exceção do Hidrogénio e do Hélio, pelo que estes não são considerados na composição elementar.

Utilizando raios-X, excitam-se os electrões dos átomos na superfície de uma amostra, analisando-se a sua energia cinética. Os raios-X atingem os átomos da superfície com fotões de energia $h\nu$, que são absorvidos pelos átomos, provocando ionização e subsequente emissão de um electrão de uma camada interior, que vai reter a energia do fotão mas cuja energia cinética vai depender da sua energia de ligação, da energia do fotão incidente e de um factor de correção (função de trabalho). A difracção ocorre devida a interferência óptica que se produz quando uma radiação monocromática atravessa uma camada de espessura da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação utilizada. A espectroscopia de XPS é usada para caracterizar as funcionalidades do carvão usando energia de ligação dos fotoelectrões de C1s, N1s e O1s dos grupos de superfície. [6]

Para a identificação das funcionalidades com oxigénio mede-se o sinal C1s e os grupos são identificados através da diferença das energias de ligação dos átomos de carbono, que depende do numero de átomos de oxigénio ligados aos átomos de carbono.

Após a oxidação, a região C1s do carbono grafítico divide-se em vários picos individuais, representando a região dos óxidos, originando 2 sinais principais que correspondem aos grupos ceto-enol e aos grupos carboxílicos-éter.

É possível fazer a identificação de grupos oxigenados considerando os picos correspondentes aos seguintes valores de energias de ligação (Bonding Energy – BE) na tabela seguinte:

Tab. 1.1 – Energias de ligação de grupos oxigenados ligados a átomos de carbono. [6]

Grupos funcionais	BE (eV)
Carbite	282,6 – 282,9
Carbono grafítico	284,6 – 285,1
Álcool/grupos éter	286,3 – 287,0
Grupos carbonilo	287,55 – 288,1
Grupos carboxílicos/ésteres	289,33 – 290
Transições π- π em anéis aromáticos	291,2 – 291

A técnica de XPS permite também quantificar a quantidade de oxigénio ou outros heteroátomos existentes na superfície externa. A identificação dos grupos azotados ligados ao carbono é bastante mais complicada. No entanto para o espectro N1s é possível identificar os grupos de azoto ligados aos átomos de carbono.

Tab. 1.2 – Energias de ligação de grupos azotados ligados a átomos de carbono. [6]

Grupos funcionais	BE (eV)
Piridina	398,8
Amida	400,2; 399,6; 400,8; 399,6
Alquilamida e amina	399,6
Nitrilo	400,1; 399,4
Pirrol	400,7
Alquilamonio	401,4
Piridina protonada	401,0

A figura 1.3 exemplifica o processo de emissão de fotoelétrons de energia como consequência da excitação com raios X: A penetração dos raios X no sólido é aproximadamente de 1 μ m. O fóton interage com o átomo que possui eletrões que se encontram em diferentes níveis energéticos. Quando um quanta de raios-X atinge o átomo, são emitidos preferencialmente eletrões dos níveis de energia mais baixos.

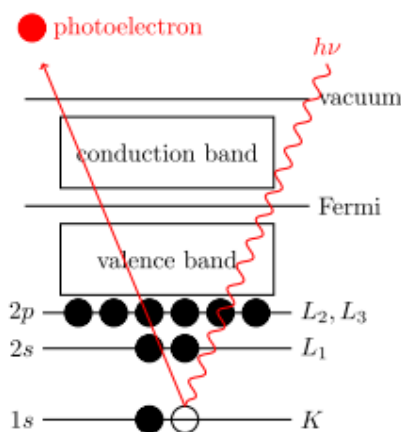
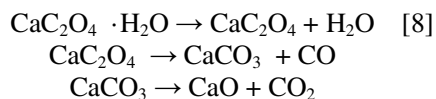


Fig. 1.3 – Funcionamento da espectroscopia fotoeletrônica de raios X.[7]
Retirado de: 'Principle of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)'.

1.5.3 Termogravimetria associada a Espectrometria de Massas (TG-MS)

Quando se aquece uma amostra de carbono em atmosfera inerte, os grupos superficiais oxigenados decompõem-se principalmente na forma de H₂O, CO e CO₂ a uma temperatura que é característica de cada um deles. Este é o fundamento da decomposição a temperatura programada (TPD) levada a cabo, neste trabalho, por termogravimetria (TG) acoplada a espectrometria de massas (MS).

No equipamento de análise termogravimétrica, aquece-se a amostra em atmosfera de Hélio e os gases resultantes da decomposição são analisados num espectrómetro de massas, obtendo-se os sinais correspondentes às massas 18 (H₂O), 28 (CO), e 44 (CO₂) em relação ao tempo. A quantidade que se obteve destas espécies pode-se quantificar através da análise preliminar de um padrão de oxalato de cálcio. O oxalato de cálcio decompõe-se em 3 etapas apresentadas abaixo, que correspondem à libertação de cada um dos compostos: H₂O, CO e CO₂:



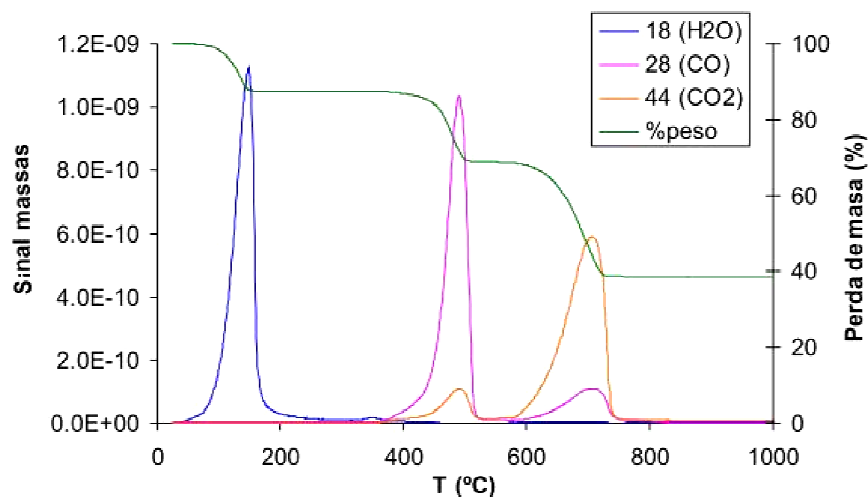


Fig. 1.4 – TG-MS do CaC_2O_4 para quantificação de grupos oxigenados numa amostra de carbono. [8]

Note-se que há uma pequena contribuição de CO proveniente da reação de decomposição de CO_2 e também um acréscimo de CO_2 procedente do CO. Desta forma, pode-se relacionar o sinal das massas com a perda de massa, e consequentemente a relação entre as moles detectadas e o sinal para as massas em estudo. Posteriormente, estas relações usam-se como calibração para determinar a quantidade de água, CO e CO_2 que se desprende da amostra.

Os grupos carboxílicos e as lactonas decompõem em CO_2 a 648 K e 898 K respectivamente. O CO surge a temperaturas mais altas como consequência da decomposição de fenóis, éteres e grupos carbonilo numa gama de temperaturas 898 – 1098 K. Os anidridos decompõem-se em CO e CO_2 entre os 623-873 K. Finalmente, éteres e quinonas são os grupos mais estáveis até temperaturas superiores a 900 K e decompõem-se em CO. Na figura 1.5 podemos ver um esquema da decomposição dos grupos e gamas de temperatura de decomposição. [9]

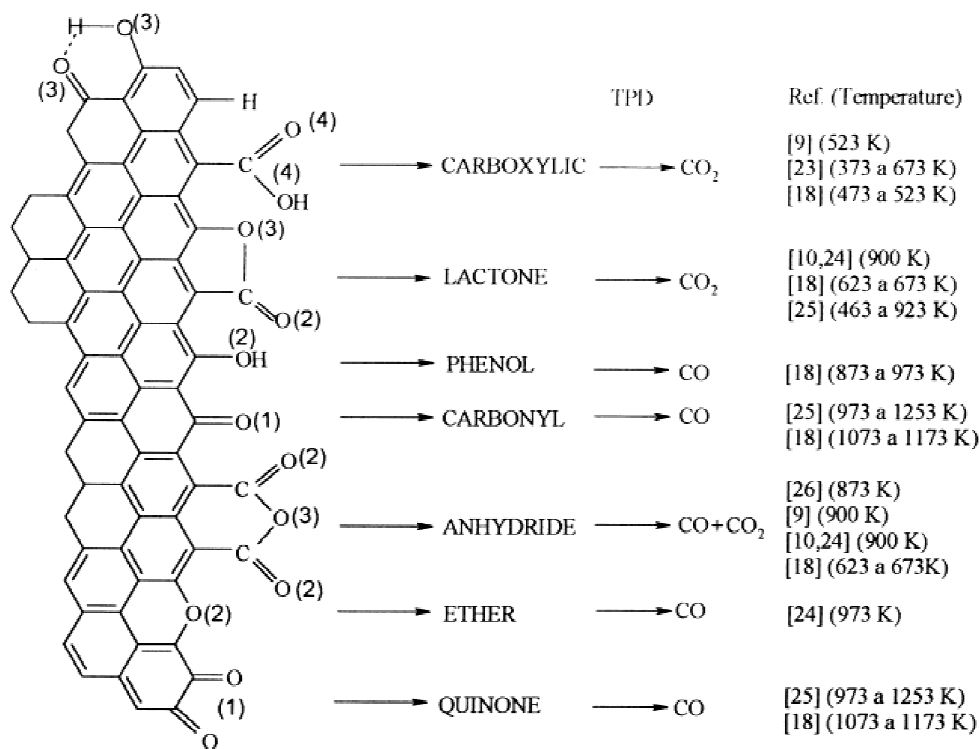


Fig. 1.5 – Grupos superficiais no carbono e a sua decomposição por TPD. [9]

1.5.4 Espectroscopia Infra-vermelha com Transformada de Fourier (FT-IR)

Quando a radiação infra-vermelha incide sobre uma amostra, provoca alterações nos estados vibracionais das moléculas que a constituem. A radiação absorvida pela amostra indica o tipo de ligações e grupos funcionais presentes na mesma. Assim, pode-se verificar se a funcionalização foi efectiva e se foram criadas novas ligações covalentes entre o carbono das CNFs e o azoto e/ou oxigénio. [8]

Tanto do ponto de vista instrumental como das suas aplicações é conveniente dividir a região infravermelha em 3 regiões: infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR). A grande maioria das aplicações analíticas clássicas da espectroscopia de infravermelhos baseiam-se no emprego de infravermelho médio (4000-600 cm⁻¹) e o infravermelho próximo, que proporciona a possibilidade de converter esta técnica numa técnica quantitativa. A técnica de Transformada de Fourier (FTIR) causou uma revolução na espectroscopia em geral e particularmente neste tipo de espectroscopia, permitindo a obtenção de espectros de forma rápida, precisa, e com relações sinal/ruído (S/N) elevadas.

As tabelas 1.3 e 1.4 apresentam as bandas correspondentes aos grupos oxigenados e azotados:

Tab. 1.3 – Atribuições das posições dos picos para a região 3700 – 1000 cm^{-1} e correspondentes bandas para funcionalidades oxigenadas em superfícies de carbono. [6]

Região de Atribuição /Assignment Region(cm^{-1})			
Grupo ou funcionalidade	1000-1500	1500-2050	2050-3700
C-O (stretch) de éteres	1000-1300		
Qualquer ligação entre anéis	1230-1250		
Éteres cíclicos contendo grupos COCOC	1025-1141		
Álcoois	1049-1276	—	3200-3640
Grupos fenol			
C-O	1000-1220		
O-H (bend/stretch)	1160-1200	—	2500-3620
Carbonatos; carbonatos carboxílicos	1000-1500	1590-1600	
Stretching aromático $\text{c}=\text{C}$	—	1585-1600	
Quinonas	—	1550-1680	
Ácidos carboxílicos	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anidridos	980-1300	1740-1880	
Cetonas ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$)	—	—	2080-2200
C-H stretch	—	—	2600-3000

Tab. 1.4 – Atribuições das posições dos picos para a região 1700 – 1000 cm^{-1} – Banda de absorção correspondente a grupos azotados. [6]

Numero de onda (cm^{-1})	Atribuição / Assignment
1620 – 1650	$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, NH_3
~1600	$\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$
1550 – 1570	Raman G, $\text{C}=\text{N}$
1500 – 1510	$\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$
1450	$\text{sp}^3 \text{CH}_x$
1360 – 1380	Raman D, CH_3 , CC , $\text{C}=\text{N}$
1300 – 1350	sp^2 carbon, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$
1220 – 1265	$\text{C}-\text{N}$ (em C_3N_4), CC , $\text{C}=\text{N}$
1020 – 1150	$\text{C}-\text{N}$ (alifática), $\text{N}-\text{H}$

1.5.5 Métodos de Boehm:

A titulação de Boehm limita-se à determinação de grupos carboxílicos, lactonas e fenóis. Uma das limitações deste método é que não permite fazer a identificação quando a quantidade dos grupos é muito baixa. Por outro lado, grupos que contenham outros átomos podem ser considerados como óxidos de superfície. A acidez e basicidade total pode ser determinada neutralizando a superfície em NaOH ou HCl e titulando com HCl e NaOH, respectivamente. Este método baseia-se na neutralização selectiva dos grupos superficiais com diferente força ácida, utilizando bases com diferentes valores de pKa. [10] É preferível utilizar sais de sódio, que não formam precipitados na presença de substâncias gasosas como por exemplo CO_2 e que

se dissociam em maior grau que os sais de cátions divalentes ou superiores, apresentando uma estequiometria simples. Os sais selecionados neste método são:

Tab. 1.5 – Sais utilizados no método de Boehm

Sal	pKa
NaHCO₃	6.37
Na₂CO₃	10.25
NaOH	15.74
NaOC₂H₅	20.58

O pKa do ácido conjugado dos grupos funcionais da superfície do carvão é de 4-5, 8-11, 7-9 e 14-17 para carboxilo, fenol, lactona e carbonilo, respetivamente. Assumindo que estes grupos se comportam como grupos de compostos orgânicos simples, espera-se que o NaHCO₃ neutralize unicamente ácidos carboxílicos, o Na₂CO₃ neutralize os grupos carboxilo e lactona, o NaOH neutralize os grupos carboxilo, lactona e fenol e o NaOC₂H₅ neutralize os grupos carboxilo, lactona, fenol e carbonilo.

2. Parte Experimental

As CNFs utilizadas neste trabalho são produzidas pelo Grupo Antolín pelo método *Floating Catalyst Method* sendo a sua morfologia do tipo *stacked cup* (helicoidal) um material altamente grafítico. Os lotes utilizados denominam-se como GANF 4 (Grupo Antolín Nano Fibras) do tipo DS (*Debulked and Stripped*). [4] Em seguida apresentamos algumas das propriedades das GANF 4 DS que nos foram fornecidas pelo Grupo Antolín Nanofibras:

Tab. 2.1 – Propriedades da GANF 4 DS utilizada. [4]

Diâmetro	20-80 nm
Comprimento	>30 μm
Densidade (DS)	0,06 g/cm³
Conteúdo metálico	6-8 %
Módulo de Young	230 GPa
Força de tensão	2,70 GPa

As amostras funcionalizadas no âmbito deste trabalho foram caracterizadas utilizando várias técnicas, de modo a identificarmos e quantificarmos os grupos funcionais introduzidos nas CNFs, na presença de conteúdo mineral ou desmineralizadas. Foi utilizado o método de Boehm para quantificar os grupos superficiais e alterações da química de superfície das nanofibras funcionalizadas com ozono. As amostras foram também estudadas usando termogravimetria (TG-MS) e espectroscopia de Infra-Vermelhos por transformadas de Fourier (FTIR). A composição dos grupos presentes foi determinada por análise elemental CHNS assim como por espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS).

Para a análise elemental CHNS-O das amostras, os Serviços Técnicos de Investigação da Universidade de Alicante análises utilizaram um equipamento Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108.

Para a análise XPS, os Serviços Técnicos de Investigação da Universidade de Alicante possuem um aparelho **VG-Microtech Mutilab 3000** equipado com um analisador de eletrões semiesférico com 9 *channeltrons* (com energia de *step* de 2-200 eV) e uma fonte de radiação de raio-X com ânodos de Mg e Al. Possui também uma câmara de pré-tratamento com atmosfera e temperatura controladas.

Para a análise de espectroscopia infra-vermelha com Transformada de Fourier (FTIR) os Serviços Técnicos da Universidade de Alicante dispõem de um espectrómetro BRUKER IFS

66, capaz de trabalhar com uma resolução de até 1 cm^{-1} . Tem uma fonte de IR médio (tipo) com uma gama de trabalho entre $9000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$. A utilização de um 'beam splitter' de KBr e um detector DLaTGS limita a obtenção de espectros de qualidade na gama $7000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, apesar de existir a possibilidade de aumentar esta gama até aos 200 cm^{-1} com a utilização de diferentes 'beam-splitters'. O infravermelho permite trabalhar em modo de reflectância total atenuada (ATR) e em modo de transmitância.

Para a análise TG-MS os Serviços Técnicos da Universidade de Alicante utilizam um equipamento simultâneo de TG-DTA da marca METTLER TOLEDO, modelo TGA/SDTA851e/SF/1100, capaz de trabalhar entre temperatura ambiente e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.1 Estudo preliminar de desmineralização de GANF 4 DS

O processo de produção das CNFs ocorre na presença de minerais, (compostos de Ni, S, etc) que podem alterar a eficiência dos processos de funcionalização e de caracterização das mesmas.

A presença de níquel nas CNFs causa resultados anómalos na caracterização das amostras antes e depois do processo de funcionalização. Em 2008, Vera-Agulló [5] fez um estudo em que submeteu as CNFs a tratamentos térmicos e de desmineralização para verificar se havia alteração dos grupos superficiais e propriedades texturais das CNFs e se a desmineralização alterava os resultados anómalos obtidos na caracterização de nanofibras. Concluiu que a desmineralização com HCl elimina a maioria do Ni da CNF, sem alterar as funcionalidades da mesma.

Na funcionalização com ozono, efectuada no âmbito deste trabalho, as amostras funcionalizadas utilizando CNFs não desmineralizadas deram origem a resultados anómalos depois de caraterizadas. Nos processos de funcionalização com amónia e ureia, foram utilizadas exclusivamente CNFs desmineralizadas.

O objectivo deste estudo preliminar de desmineralização é o de decidir qual a forma mais eficiente de remover o conteúdo mineral das CNFs (Ni, NiO , S_2O_3 ... etc.) através da análise das cinzas resultantes da queima de CNFs lavadas utilizando uma suspensão de 1% GANF com HCl concentrado e diluído. O HCl utilizado foi uma solução comercial concentrada com aproximadamente 12 N, a 37% $^w/w$ e densidade $\rho=1,19$.

As diluições a efectuar foram as seguintes: 1:2, 1:4 e 1:8.

2.1.1 Procedimento experimental:

- Suspensão: 100 ml de solução HCl / 1g de GANF 4 DS
- Colocar 3g de GANF num copo, agitando durante 9/24 horas a T=50 °C
- Lavar com água (agitação) durante 6h
- Secar as CNFs na estufa e passar com cuidado no almofariz para que se soltem
- Colocar em cada cadinho 1g de GANF 4 DS HCl (total de 3 cadinhos)
- Colocar no forno a 900 °C por 9h
- Retirar os cadinhos e deixá-los arrefecer no exsiccador
- Pesar o conteúdo das cinzas

Para cada amostra, pesaram-se 3 cadinhos individuais, com a mesma quantidade de CNF em cada um. Pesou-se o cadinho antes de introduzir a amostra, depois, e após calcinação, para determinar o peso das cinzas restantes para cada cadinho. Em seguida calculou-se a média dos 3 cadinhos para obter um valor médio de percentagem de cinzas para cada amostra. Os resultados foram os seguintes:

Tab. 2.2 – Amostras usadas neste estudo de desmineralização. As amostras de nanofibra foram calcinadas num forno para em seguida se estudar e comparar as cinzas (NiO) resultantes.

Material	HCl	Agitação	Secagem	Forno	% Cinzas (média)
GANF 4 DS	-	9h	120 °C / 1h	900 °C / 9h	8,25
	Concentrado	9h	120 °C / 1h	900 °C / 9h	1,68
	Concentrado	24h	120 °C / 1h	900 °C / 9h	2,20
	1:2	24h	120 °C / 1h	900 °C / 9h	1,82
	1:4	24h	120 °C / 1h	900 °C / 9h	1,79
	1:8	24h	120 °C / 1h	900 °C / 9h	2,95

Baseado nos resultados obtidos após pesagem e comparação das cinzas, a diluição escolhida foi a de 1:4 HCl-Água. Esta diluição do ácido permite-nos remover a quantidade ótima de conteúdo mineral, e ao mesmo tempo economizar o uso de HCl concentrado. A diluição 1:8 já deixava permanecer mais conteúdo mineral do que o desejado nas cinzas das nanofibras de carbono. A diluição 1:16 foi planeada no plano de trabalho, mas não chegou a ser efetuada por ser demasiado diluída.

2.1.2 Protocolos de desmineralização das nanofibras de carbono

Neste trabalho, foram utilizados 2 protocolos distintos de desmineralização das CNFs. Isto deve-se ao facto do primeiro protocolo ter sido a certa altura optimizado, por ser considerado lento.

Para as amostras preparadas, utilizando CNF desmineralizada GANF HCl, não se observou diferença entre as fibras tratadas com protocolos diferentes. Não se observou diferenças significativas no conteúdo mineral após cada protocolo de desmineralização.

Outra diferença entre os protocolos utilizados foi a forma de soltar as nanofibras após secagem com álcool isopropílico. Após análise SEM das nanofibras (Figs. 2.1, 2.2) concluiu-se que o método de quebrar o bloco de nanofibras resultante após secagem na estufa, com almofariz e pilão era demasiado agressivo e podia resultar na destruição de alguma estrutura das nanofibras. Assim, alterou-se a forma de secagem e extração das nanofibras para um método menos agressivo, como se indica na descrição abaixo:

Protocolo I:

- Lavar 10g de GANF DS em agitação numa solução diluída HCl/H₂O 1:4 durante 10h a 50 °C
- Lavar em água várias vezes, com agitação até que o pH seja maior que 4
- Filtrar as nanofibras e transferir para um copo com isopropanol e agitar as nanofibras durante 5h para remover a água
- Filtrar e secar num copo na estufa durante 24h a 60 °C
- Soltar as CNFs com almofariz e pilão e guardá-las num frasco devidamente rotulado.

Protocolo II:

- Lavar 8g de GANF 4 DS num copo de solução diluída HCl/H₂O 1:4 com agitação durante 1h a 50 °C
- Lavar em água várias vezes, com agitação até que o pH seja maior que 4
- Filtrar as nanofibras e transferir para um copo com isopropanol, agitar durante 30-40 minutos e filtrar a maior parte do isopropanol para facilitar o passo seguinte
- Colocar as nanofibras+isopropanol num tabuleiro largo e deixar evaporar o restante álcool na *hotte*, sob ventilação
- Recolher as nanofibras secas com cuidado, separar levemente com um almofariz e pilão e guardá-las num frasco devidamente rotulado.

Comparando os protocolos acima descritos, há uma clara redução no tempo de desmineralização. Esta redução revelou-se crítica para a execução das fases seguintes de funcionalização das CNFs e caracterização das amostras. Foram preparados múltiplos lotes de CNF desmineralizada com HCl. As imagens SEM seguintes mostram as nanofibras resultantes após aplicar o protocolo I :

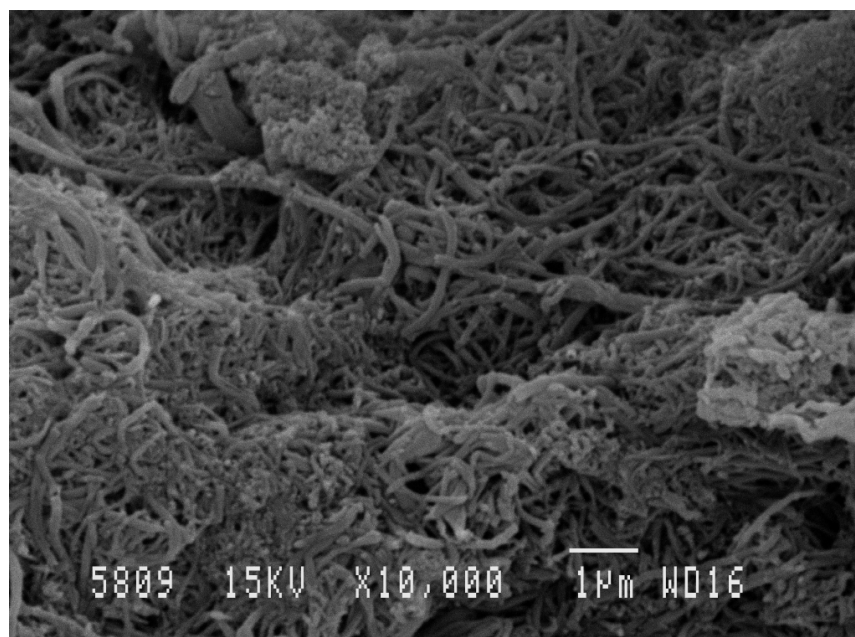


Fig. 2.1 – Imagem de microscopia electrónica de varrimento (SEM) das CNF desmineralizadas.

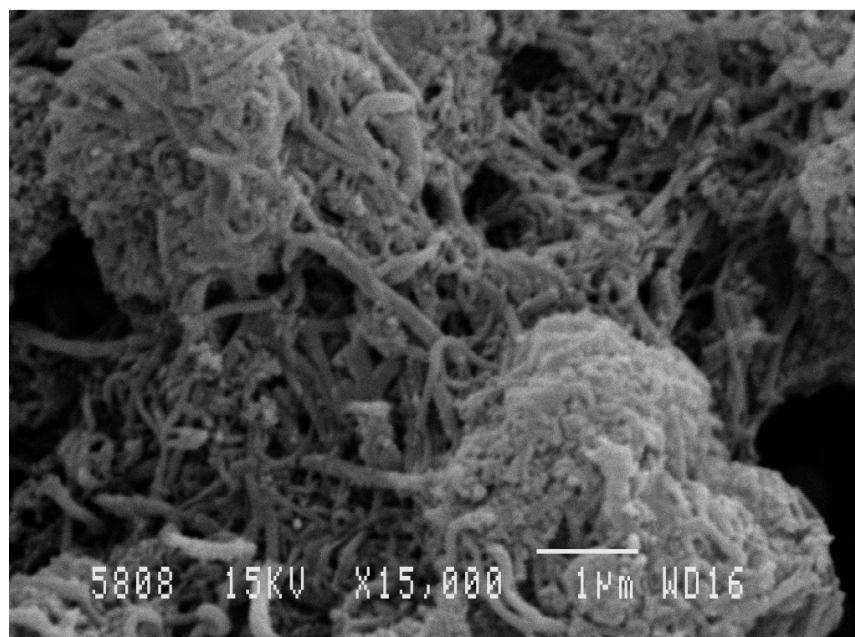


Fig. 2.2 – Imagem de microscopia electrónica de varrimento (SEM) das CNF desmineralizadas.

2.2 Funcionalização com Ozono

O processo de funcionalização com ozono foi efetuado à temperatura ambiente e em fase gasosa, utilizando CNF não-desmineralizada e também CNF desmineralizada com HCl. O objectivo da funcionalização com ozono (O_3) é oxidar a superfície dos nanofilamentos introduzindo grupos oxigenados na superfície das nanofibras. O oxigénio molecular só reage normalmente nas arestas dos planos gráfiticos e defeitos das estruturas. O ozono é muito mais reativo, podendo reagir com os planos basais.

A figura 2.3 mostra alguns mecanismos propostos para a reação de O_3 com a superfície do carbono:

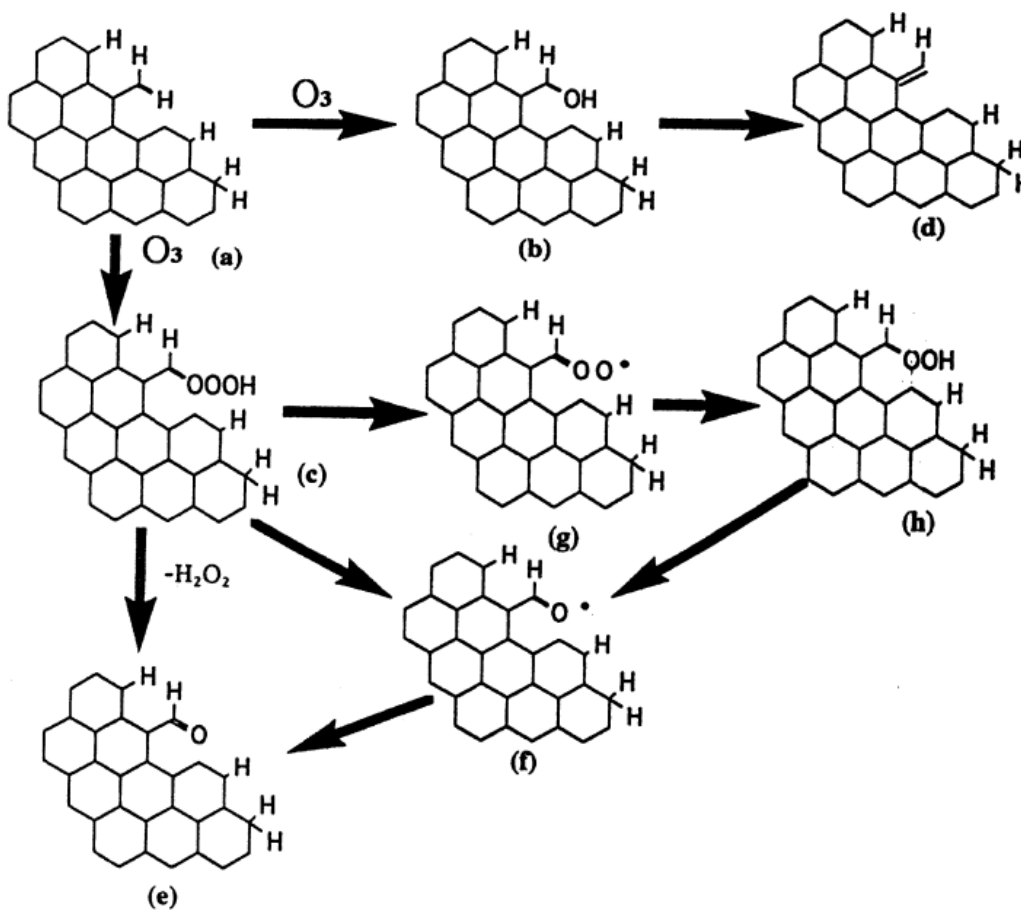


Fig. 2.3 – Caminhos possíveis para a reação do ozono com a superfície do carbono. Retirado de Hung-Lung Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang. *The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment*. Chemosphere 47 (2002) 257–265. [11]

As amostras preparadas por este processo foram caracterizadas através de métodos de Boehm, TG-MS, XPS, FTIR e análise elementar CHNS. As amostras preparadas encontram-se enumeradas na tabela.2.3:

Tab. 2.3 – Amostras funcionalizadas com ozono.

Amostra	Lavadas com HCl	Tempo de Ozonização (min)	Fluxo de ar Ozonizado (dm ³ /min)	[O ₃]	Δm após O ₃ (%)
GANF 4 DS	Não	-	0,5	27,5 g O ₃ /Nm ³	-
GANF DS HCL	Sim	-			-
GANF 4 DS 30	Não	30			2,58
GANF 4 DS 60	Não	60			3,07
GANF 4 DS 90	Não	90			3,44
GANF 4 DS 150	Não	150			1,78
GANF 4 DS 240	Não	240			2,11
GANF 4 DS 600	Não	600			8,56
GANF HCl 30	Sim	30			2,38
GANF HCl 60	Sim	60			3,73
GANF HCl 90	Sim	90			4,19
GANF HCl 150	Sim	150			4,58
GANF HCl 240	Sim	240			5,08
GANF HCl 600	Sim	600			7,00

Após pesagem das amostras ozonizadas, foi detectado para todas um aumento de peso, em alguns casos bastante significativo, como se pode ver na tabela acima. Isto deve-se à introdução de espécies oxigenadas na nanofibra, como se verificou com outras formas de caracterização.

O laboratório da instalação-piloto onde se efetuou este processo, tinha ventilação constante por motivos de segurança em todas as ocasiões em que trabalhou com ozono. O equipamento utilizado apresenta-se nas figuras 2.4 – 2.6.



Fig. 2.4 - Reactor tubular de quartzo + forno



Fig. 2.5 – Omega Mass Flow Controller Mod. FMA5518



Fig. 2.6 – Gerador de Ozono COM AD-01

2.2.1 Protocolo experimental:

- Ligar a botija do ar no anexo da instalação piloto
- Pesar 5g de CNF a funcionalizar, para um recipiente cerâmico
- Colocar as CNF no recipiente, dentro do reator tubular e selar
- Ligar o extrator para efetuar a ventilação do laboratório
- Abrir a entrada de ar e escolher no selecionador a entrada "Ar"
- Verificar a entrada de gás no ozonizador
- Verificar a entrada de gás no reactor tubular
- Ligar o controlador OMEGA e marcar um fluxo de ozono de 0,5 L/min, equivalente a 0,1 L/min/g CNF
- Ligar o ozonizador COM AD-01 de "OFF" → "OZONE", subir LEVEL para 100%
- Marcar o tempo de residência desejado das CNFs
- Após o tempo desejado, desligar o ozonizador e o ar
- Com a ventilação sempre ligada, abrir o reator tubular, e deixar ventilar bem o laboratório durante alguns minutos para que se dissipe algum ozono presente no reactor.
- Retirar as CNFs funcionalizadas, pesar e guardar num frasco devidamente rotulado.
- Deixar todo o equipamento limpo e desligado
- Desligar a botija do ar no anexo da instalação piloto.

Procedimento para o Método de Boehm:

- Preparam-se 2 litros das soluções HCl e NaHCO_3 , ambas de concentração 1,5 mM para o Boehm Carboxílicos e HCl e NaOH 3,0 mM para o Boehm Ácidos.
- Misturam-se 50 mg de amostra com 50 ml de solução de NaOH, para o caso da titulação para Ácidos totais, ou NaHCO_3 , para o caso da titulação para determinar os Carboxílicos.
- As amostras ficam em agitação magnética constante num erlenmeyer fechado durante 24 horas
- Após a agitação, filtra-se o conteúdo dos erlenmeyers com vácuo
- Retira-se 40 ml do filtrado para ser titulado. No caso da titulação para Ácidos totais, utiliza-se a solução de HCl 3,0 mM e para a titulação do Boehm Carboxílicos, titula-se com a solução de HCl 1,5 mM.
- A variação do pH é seguida ponto a ponto com um leitor de pH para construção das respectivas curvas de titulação
- A partir do ponto de equivalência determinado graficamente, calculam-se os microequivalentes por grama de grupos ácidos ou carboxílicos nas amostras.

2.3 Funcionalização com Amoníaco

O processo de funcionalização com amoníaco foi efetuado utilizando um forno rotatório, borbulhando uma corrente de ar através de uma solução de NH_3 à temperatura ambiente e em fase gasosa, utilizando GANF 4 DS desmineralizada com HCl. Este tratamento combinado em que se usa uma mistura de ar e amoníaco para simultaneamente oxidar e introduzir grupos azotados nas CNFs chama-se amoxidação. O amoníaco vai-se decompor na superfície das CNFs dando origem a radicais livres NH , NH_2 e CN . O objetivo deste processo é a criação de grupos azotados, como por exemplo amidas. No entanto, também se podem formar piridinas e pirrol por tratamento térmico.

É de notar que em trabalhos anteriores se concluiu que estes tratamentos de funcionalização em que se usa a decomposição de amoníaco são no geral pouco selectivos [5]. Alguns grupos azotados presentes nas CNFs, não têm interesse para, por exemplo, a aplicação destas CNFs no reforço das propriedades mecânicas de estruturas poliméricas. Este estudo teve como objetivo a funcionalização das CNFs numa gama de temperaturas ($300/350^\circ\text{C}$) e perceber se a utilização de fibra carboxilada (submetida a pré-tratamento com ozono) permitia aumentar a quantidade de grupos oxidados e azotados nas CNFs.

Todas as amostras foram preparadas utilizando CNF desmineralizada com HCl. As amostras de CNF pré-tratada com ozono foram preparadas em 4 cargas de 3g CNF desmineralizada com HCl, submetidas a funcionalização com ozono durante 90 minutos. As amostras preparadas por este processo foram as seguintes:

Tab. 2.4 – Amostras funcionalizadas com amoníaco.

Amostra	Tratada com O_3	$T_{\text{residência}}$ (min)	Fluxo de $\text{Ar}+\text{NH}_3$	Temp. ($^\circ\text{C}$)
C/T300/60	Não	60	0,1 l/min/g CNF	300
C/T300/120	Não	120	0,1 l/min/g CNF	300
C/T300/180	Não	180	0,1 l/min/g CNF	300
C/T350/180	Não	180	0,1 l/min/g CNF	350
C/O3/T300/60	Sim	60	0,1 l/min/g CNF	300
C/O3/T300/120	Sim	120	0,1 l/min/g CNF	300
C/O3/T300/180	Sim	180	0,1 l/min/g CNF	300
C/O3/T350/180	Sim	180	0,1 l/min/g CNF	350

Equipamento utilizado:

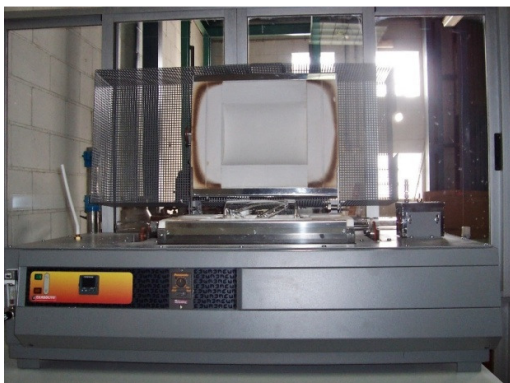


Fig. 2.7 – Forno rotatório CARBOLITE



Fig. 2.8 – Reactor de quartzo do forno rotatório



Fig. 2.9 – Montagem experimental para o processo de funcionalização com amoníaco.

Foi utilizado um forno rotatório CARBOLITE, usando um reator de quartzo para a funcionalização. Este reator, tem uma capacidade para 10 a 20 gramas de nanofibras e uma zona de aquecimento com um diâmetro que varia entre 150 a 200 mm. Dentro dessa zona existem três palhetas que fazem parte da parede e que favorecem a mistura entre os sólidos e a corrente de gás, quando o reactor se encontra em movimento.

O fluxo de ar é controlado por um controlador OMEGA. A corrente de ar é feita borbulhar numa solução aquosa de amoníaco, antes de entrar no reator. Desta forma, o fluxo de ar/amoníaco entra no reator que se encontra em movimento oscilatório, onde as fibras entram em contacto com o amoníaco, a uma temperatura controlada pelo forno rotatório. A corrente de gás de saída é depois escoada pela ventilação do laboratório.

2.3.1 Protocolo experimental:

- Ligar a botija do ar e do azoto no anexo da instalação piloto
- Pesar 3g de CNF a funcionalizar, utilizando um funil, para o reator de quartzo
- Colocar o reator de quartzo no forno
- Escolher no seccionador a entrada "Azoto" e abrir a torneira do gás
- Marcar um fluxo de 0,3 l/min no controlador OMEGA
- Purgar o reator de quartzo com azoto durante 30 minutos
- Programar o forno rotatório para subir a temperatura "em rampa" (10 °C / min) de 20°C a 300°C (350°C no caso das amostras C/T350/180 e C/O3/T350/180) e marcar o tempo de residência desejado
- Ao atingir a temperatura desejada, mudar a entrada de gás no seccionador para "Ar" ligando a entrada de ar ao frasco com solução aquosa de amoníaco. A entrada de gás no reator passa a ser então ar + NH₃
- Ligar o extrator para efetuar a ventilação do laboratório
- Após o tempo desejado, mudar a entrada de gás novamente para azoto e deixar o reator esfriar
- Desligar a entrada de azoto e descarregar as amostras do reator de quartzo
- Guardar e rotular as amostras
- Colocar o reator de quartzo de novo no forno rotatório para proceder à limpeza do mesmo a 900 °C durante 2h, com uma corrente de entrada de ar
- Desligar o ar
- Deixar todo o equipamento limpo e desligado
- Desligar as botijas do ar e do azoto no anexo da instalação piloto.

2.4 Funcionalização com ureia sólida

Neste processo de tratamento térmico espera-se introduzir grupos azotados nas CNFs através de vapores de decomposição de ureia a 350 °C. Pretende-se introduzir aminas e amidas. Utilizando ar como gás de cura também se pode favorecer a aparição de grupos oxigenados tais como grupos carboxílicos. Decidiu-se estudar também o efeito deste processo de funcionalização para as CNFs carboxiladas com ozono

Todas as amostras foram preparadas usando GANF HCl (desmineralizada). Foram preparados 3 gramas de mistura de CNF + ureia sólida para cada amostra. Este processo foi problemático uma vez que a ureia se decompunha em vapores. Na etapa seguinte de caracterização, algumas destas amostras, especialmente as que encontraram problemas em ser analisadas da maneira adequada e necessitaram de ser analisadas uma segunda vez, e por isso esgotaram-se não havendo tempo de preparar mais amostras.

Tab. 2.5 – Amostras funcionalizadas com ureia.

Amostra	Tratada com Ozono	% w/w	Tempo (mins)	Temperatura (°C)	Gás de cura
U1	Não	5	180	350	N ₂
U2	Não	50	180	350	N ₂
U5	Não	5	180	350	Ar
U6	Não	50	180	350	Ar
U1O3	Sim	5	180	350	N ₂
U2O3	Sim	50	180	350	N ₂
U5O3	Sim	5	180	350	Ar
U6O3	Sim	50	180	350	Ar

Existe pouca bibliografia acerca deste processo de funcionalização de CNFs com ureia sólida, e há o risco de que o azoto detetado na caracterização provenha de restos de ureia que fique nos nanofilamentos mesmo depois da lavagem. O processo de lavagem das amostras foi feito com água em ebulição, numa montagem em soxhlet, durante 48 horas de forma a remover o máximo possível dos restos ureia das CNFs.

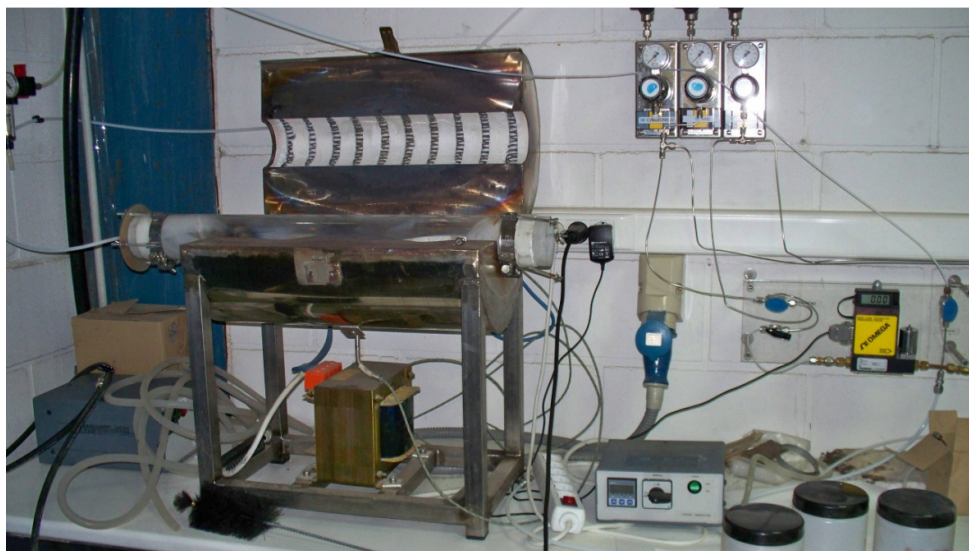


Fig. 2.10 – Montagem experimental do equipamento utilizado: 1 reactor AOX Euroglass 1600, controlador de fluxo OMEGA e forno com termopar.

2.4.1 Protocolo Experimental

- Ligar a botija do ar no anexo da instalação piloto
- Colocar as misturas de CNF + ureia no recipiente cerâmico, colocar dentro do reator tubular e selar
- Abrir a entrada de ar e escolher no seccionador a entrada "Azoto"
- Proceder a uma purga da atmosfera presente no interior do reator tubular com azoto
- Ligar a ventilação do laboratório (os vapores de ureia possuem um cheiro intenso)
- Ligar o forno e marcar a temperatura 350 °C, deixar subir lentamente
- Ao atingir a temperatura desejada, mudar a entrada de gás conforme o gás de cura que se pretende utilizar (ar ou N₂)
- Marcar 180 minutos de tempo de residência
- Ligar o controlador OMEGA e marcar um fluxo de ozono de 0,3 L/min, equivalente a 0,1 L/min/g CNF
- Após o tempo desejado, desligar o forno e mudar a entrada de gás para azoto, caso o ar tenha sido o gás de cura, deixar esfriar.
- Desligar o ar/azoto
- Retirar as CNFs funcionalizadas, pesar e guardar num frasco devidamente rotulado.
- Deixar todo o equipamento limpo e desligado
- Desligar a botija do ar/azoto no anexo da instalação piloto.

Lavagem das nanofibras

- Colocar as amostras num recipiente de vidro dentro da montagem com soxhlet, balão com água e condensador ligado a um banho de arrefecimento
- Manter a ebulição constante, efectuar a lavagem das nanofibras durante 48h
- Retirar as amostras lavadas, colocar na estufa para secar
- Guardar as amostras devidamente rotuladas

3. Discussão e Resultados

3.1 Caracterização de amostras funcionalizadas com ozono

3.1.1 Métodos de Boehm

Em seguida apresentam-se os dados para as amostras funcionalizadas com ozono, preparadas com CNF não desmineralizada:

Tab. 3.1 – Resultados para as amostras de CNF não desmineralizadas, submetidas a funcionalização com ozono, comparando com as CNF não funcionalizadas, GANF 4 DS e GANF HCl.

Amostra	Lavada com HCl	Tempo de Ozonização (min)	Boehm Acidez total (mmol/g)	Boehm Carboxílicos (mmol/g)
GANF 4 DS	Não	0	0,95	0
GANF 4 HCl	Sim	0	0,28	0,08
GANF 4 DS 30	Não	30	0,95	0
GANF 4 DS 60	Não	60	1,24	0,10
GANF 4 DS 90	Não	90	1,25	0,16
GANF 4 DS 150	Não	150	1,35	0
GANF 4 DS 240	Não	240	1,78	0,07
GANF 4 DS 600	Não	600	1,69	0,47

Os resultados obtidos para as amostras funcionalizadas com ozono, preparadas com GANF HCl (desmineralizada) foram:

Tab. 3.2 – Resultados para as amostras de CNF desmineralizadas, submetidas a funcionalização com ozono, comparando com as CNF não funcionalizadas, GANF 4 DS e GANF HCl.

Amostra	Lavada com HCl	Tempo de Ozonização (min)	Boehm Acidez total (mmol/g)	Boehm Carboxílicos (mmol/g)
GANF 4 DS	Não	0	0,95	0
GANF 4 HCl	Sim	0	0,28	0,08
GANF HCl 30	Sim	30	0,89	0,22
GANF HCl 60	Sim	60	1,18	0,30
GANF HCl 90	Sim	90	1,63	0,37
GANF HCl 150	Sim	150	1,16	0,38
GANF HCl 240	Sim	240	1,22	0,45
GANF HCl 600	Sim	600	1,56	0,69

O processo de desmineralização das CNFs antes de as submeter à funcionalização com ozono, tem como propósito remover qualquer conteúdo mineral presente nas mesmas (Ni, NiO, S₂O₃...) pois este interfere com os resultados das titulações dos métodos de Boehm. Para a amostra GANF 4 DS não desmineralizada, esta possui um carácter ácido devido ao conteúdo mineral presente nas CNFs, que é reduzido após a desmineralização, passando de 0,95 mmol/g para 0,28 mmol/g. A quantidade de ácidos carboxílicos depende do conteúdo mineral. A GANF 4 HCl apresenta também uma pequena quantidade de grupos carboxílicos devido ao tratamento com HCl.

Para as amostras de CNF não desmineralizadas, funcionalizadas com ozono durante 30, 60, 90, 150, 240 e 600 minutos, verifica-se a tendência para um aumento gradual dos grupos oxigenados ácidos (que podem ser por exemplo carboxilo, hidroxilo, lactonas...) em que o aumento do tempo de ozonização resulta numa maior quantidade de grupos ácidos introduzidos. Para a amostra submetida a ozonização durante 10h, GANF 4 DS 600 não parece haver uma alteração substancial em relação à amostra tratada durante 4h, GANF 4 DS 240. No entanto a presença de conteúdo mineral nestas amostras pode causar alguma incerteza na avaliação destes resultados [8]. Possivelmente por causa desse efeito, quando se avalia a presença de grupos carboxílicos (COOH) nas mesmas amostras, os resultados aparentam ser anómalos e fazem pouco sentido. Para as amostras desmineralizadas observa-se um aumento dos ácidos carboxílicos à medida que o tempo de ozonização aumenta. Para as amostras GANF HCl 30/60/90/150/240/600 preparadas com CNF desmineralizada, a acidez total não aumenta com uma tendência bem definida com o tempo de ozonização. Para a amostra GANF HCl 600 a acidez total aumenta para o dobro e a quantidade de grupos carboxílicos aumenta cerca de 9 vezes em relação à GANF HCl.

As curvas de titulação Ácidos Totais / Carboxílicos encontram-se na secção final de Apêndices.

3.1.2 Caracterização por TG-MS (Thermogravimetric analysis - Mass Spectrometry)

Estes foram os resultados da caracterização por termogravimetria de massas para as amostras funcionalizadas com ozono:

Tab. 3.3 – Quantidades de H₂O e CO₂ libertadas por decomposição de cada amostra para a caracterização TG-MS.

Amostra	mmol H ₂ O/g	mmol CO/g	mmol CO ₂ /g	CO/CO ₂
GANF 4 DS	697	-	345	-
GANF HCl	263	-	124	-
GANF 4 DS 30	1015	436	910	0,479
GANF 4 DS 60	784	362	669	0,541
GANF 4 DS 90	1495	566	1412	0,401
GANF 4 DS 150	958	637	1045	0,610
GANF 4 DS 240	1141	544	1380	0,394
GANF 4 DS 600	2796	629	2213	0,284
GANF HCl 30	1507	1001	1626	0,616
GANF HCl 60	840	724	751	0,964
GANF HCl 90	974	786	818	0,961
GANF HCl 150	1104	848	1009	0,840
GANF HCl 240	1124	865	1063	0,814
GANF HCl 600	1568	1041	1691	0,616

Na figura 3.1 temos os gráficos da análise de TG-MS para GANF desmineralizada, onde se inclui a quantificação dos sinais H₂O, CO e CO₂, e a respectiva linha de perda de massa. A soma das áreas para cada sinal dá-nos os valores obtidos na tabela 3.3, o que nos permite quantificar as quantidades de H₂O, CO e CO₂ libertadas na decomposição térmica da amostra, e relacionar estas quantidades com a composição mássica das mesmas. Quando se compara os resultados das amostras funcionalizadas com ozono com as CNFs normais observa-se um claro aumento da presença de grupos oxigenados devido ao aumento das quantidades de H₂O, CO e CO₂. No entanto, as quantidades de oxigénio presentes nas amostras não mostram uma relação linear com o tempo de ozonização, mesmo para as amostras preparadas com CNF desmineralizada. Alguma da água libertada também pode provir da própria humidade ambiental presente na amostra.

O tratamento com ozono aumenta a quantidade de grupos que se decompõem sob a forma de CO₂ (ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos e lactonas). Para as amostras desmineralizadas observa-se que os grupos que se decompõem como CO aumentam substancialmente comparando com as fibras não desmineralizadas. Observa-se também a presença de grupos éter e quinonas. Em seguida apresentam-se os gráficos resultantes da análise TG-MS:

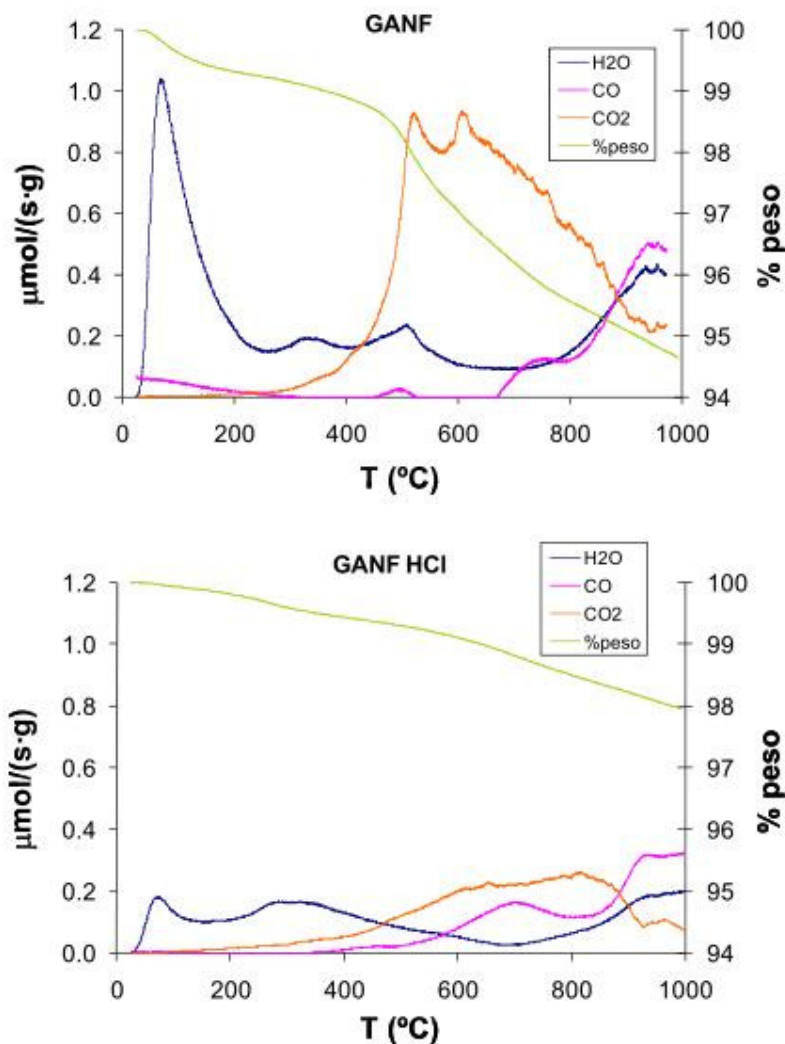


Fig. 3.1 – Gráficos de TG-MS para amostras de GANF 4 DS e GANF desmineralizada com HCl.[8]

Em seguida apresentam-se os gráficos de TG-MS para as amostras funcionalizadas com ozono, com a respectiva indicação dos grupos identificados para cada amostra, comparando com as CNFs GANF 4 DS e GANF HCl, tendo em conta as temperaturas de decomposição a que ocorrem e de acordo com [9].

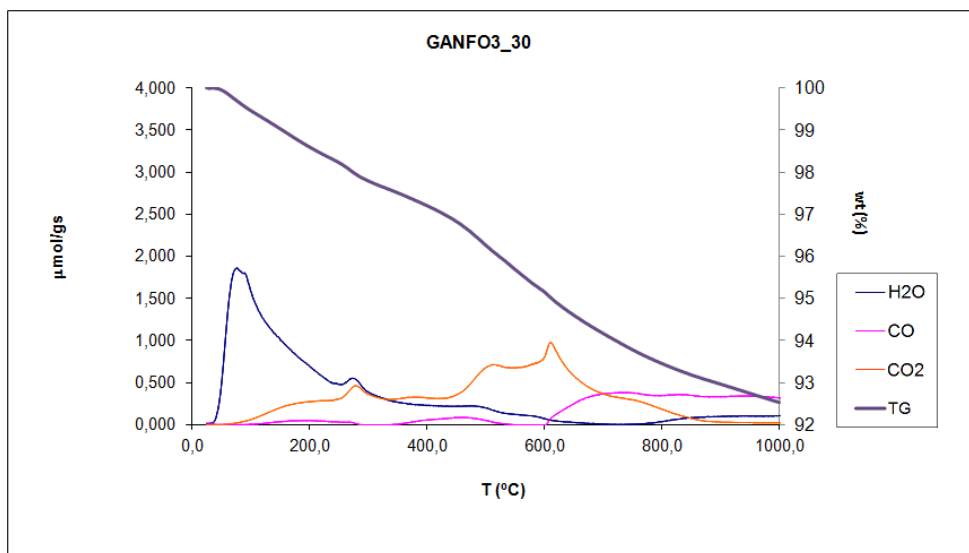


Fig. 3.2 – Gráfico TG-MS para a amostra GANF 4 DS 30.

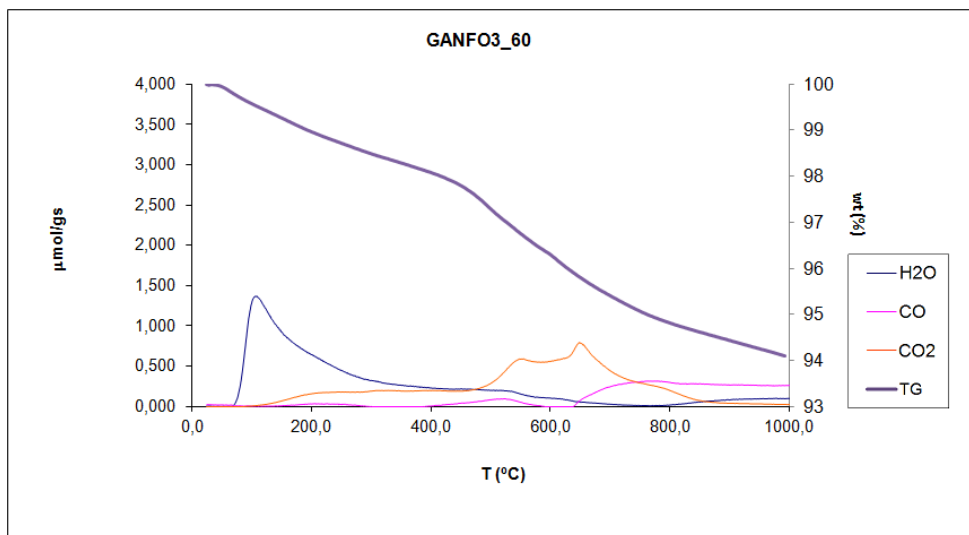


Fig. 3.3 – Gráfico TG-MS para a amostra GANF 4 DS 60.

Para a amostra submetida a tratamento com ozono durante 30 minutos, detecta-se a presença de grupos lactona, anidridos e carboxílicos. Quanto à amostra submetida a tratamento durante 60 minutos, não se observam diferenças significativas em relação ao observado para a GANF 4 DS 30, no entanto a primeira liberta mais água e sofre uma maior perda de massa, o que indica que é menos estável do que GANF 4 DS 60. Ambas as amostras decompõem maiores quantidades de água, CO_2 e CO do que a GANF 4 DS, confirmando o aumento de grupos oxigenados devido à funcionalização com ozono.

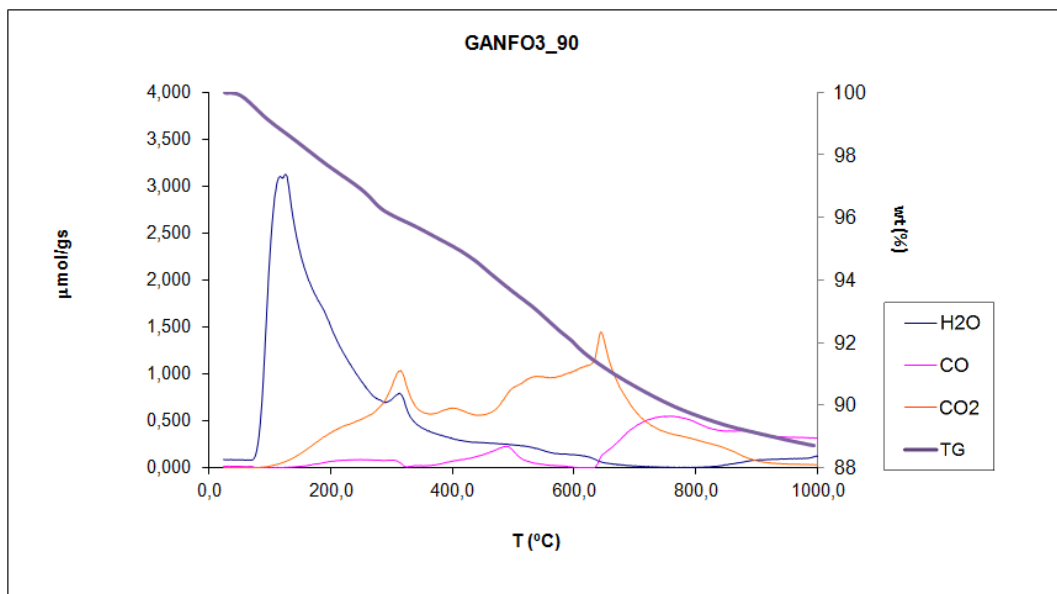


Fig. 3.4 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF 4 DS 90.

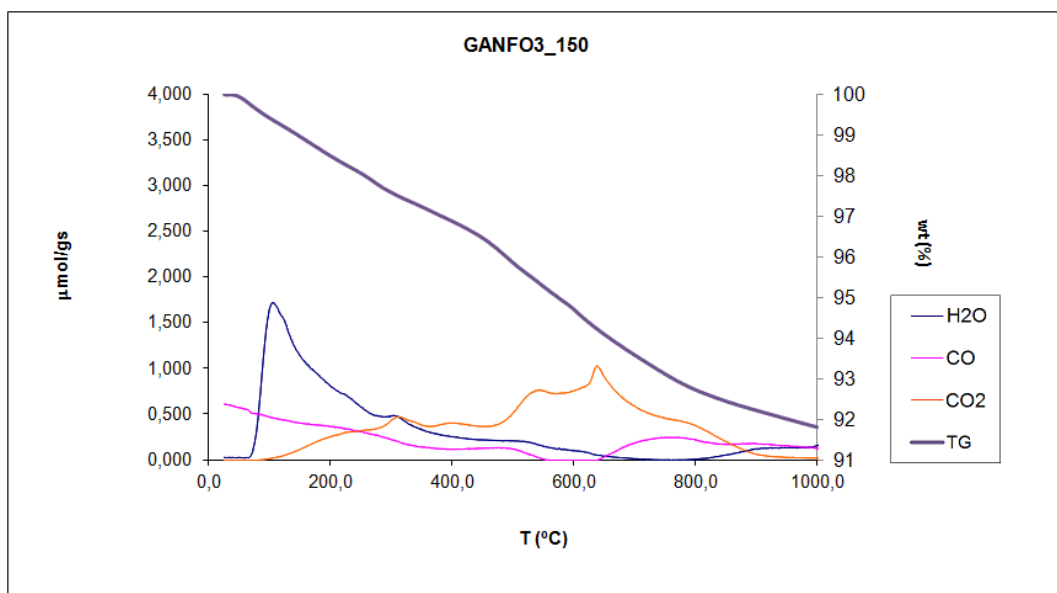


Fig. 3.5 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF 4 DS 150.

Para a amostra submetida a tratamento com ozono durante 90 minutos, detecta-se a presença de grupos carboxílicos, lactonas, anidridos e quinonas, com um aumento da presença de carboxílicos. Quanto à amostra submetida a tratamento durante 150 minutos, detecta-se uma diminuição dos carboxílicos e grupos introduzidos, em relação à amostra anterior, apresentando também uma menor perda de massa e menor libertação de água, o que indica um aumento da estabilidade da amostra.

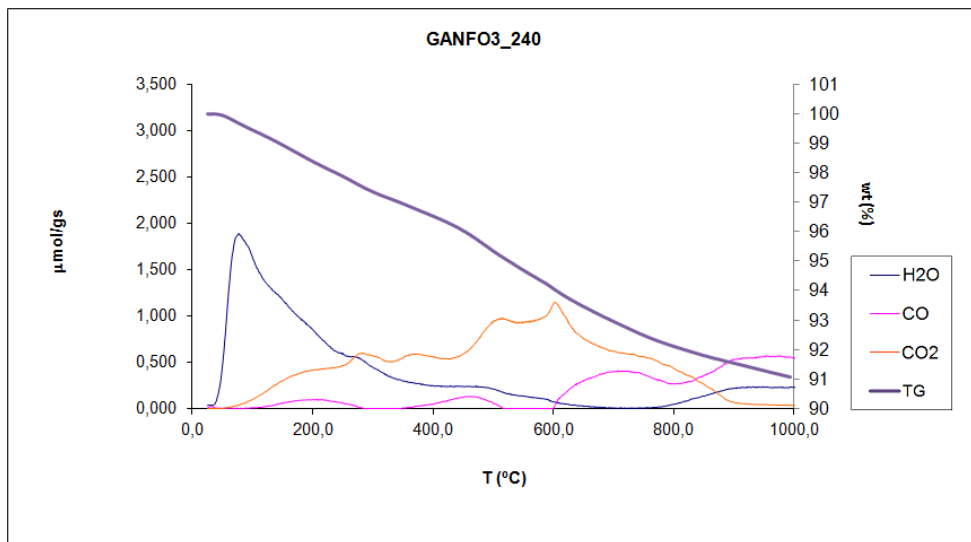


Fig. 3.6 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF 4 DS 240.

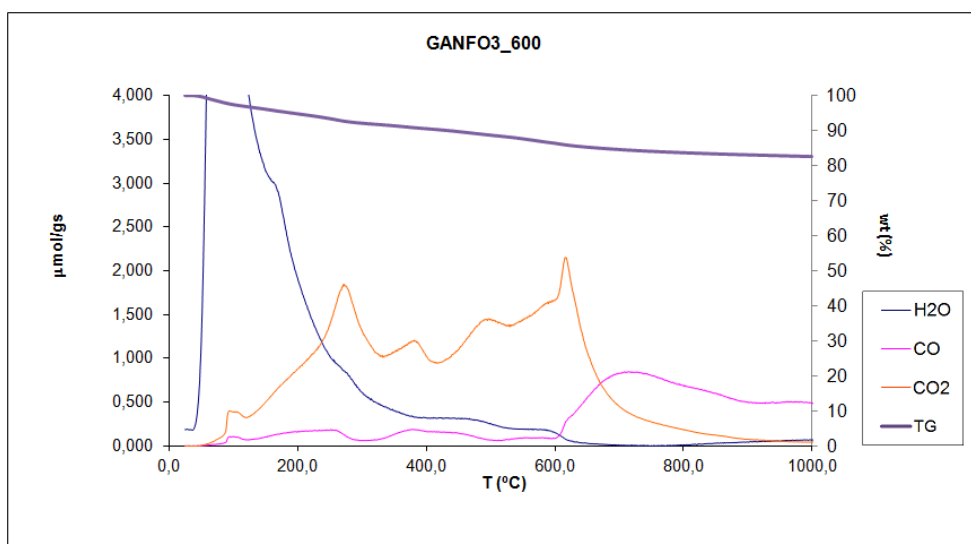


Fig. 3.7 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF 4 DS 600.

Para as amostras de CNF não desmineralizada, submetidas a tratamento com ozono durante 240 e 600 minutos, para GANF 4 DS 240 detectam-se a introdução de principalmente anidridos e lactonas e para a amostra de 600 minutos, uma grande quantidade de ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas, libertando-se uma grande quantidade de água maior do que para todas as outras amostras, que pode provir de humidade ambiental. Para todas estas amostras preparadas com GANF 4 DS verifica-se um aumento da presença de grupos oxigenados em relação à CNF não funcionalizada.

Em seguida, apresentam-se os gráficos de TG-MS das amostras submetidas a tratamento com ozono, utilizando CNF previamente desmineralizada (GANF HCl).

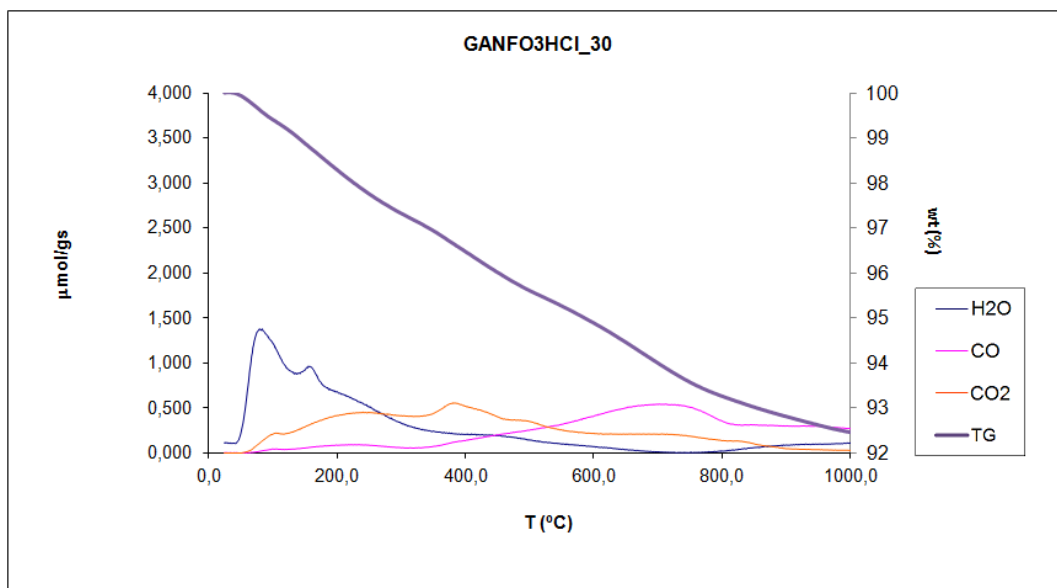


Fig. 3.8 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 30.

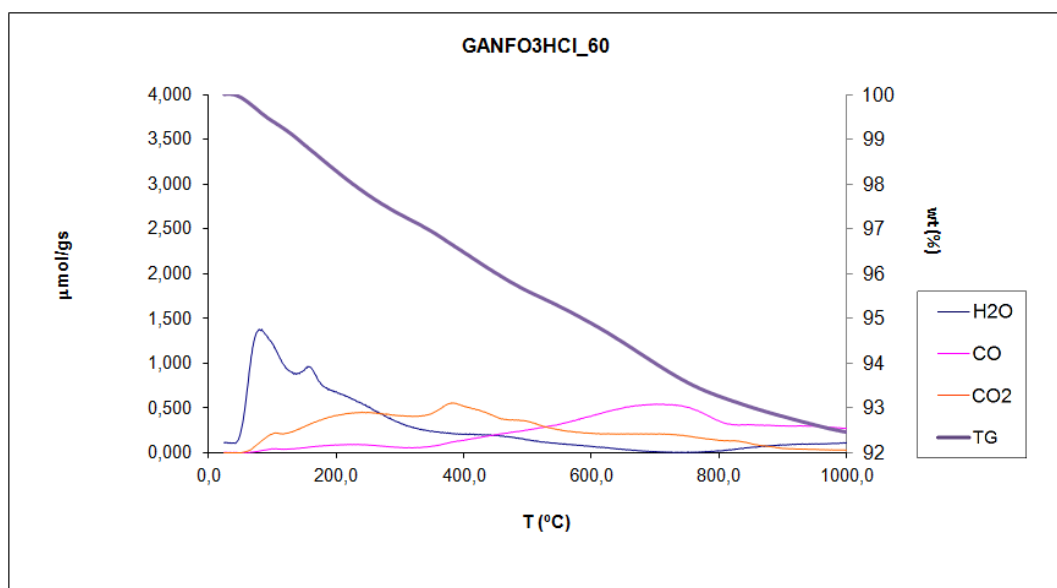


Fig. 3.9 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 60.

As amostras GANF HCl submetidas a tratamento com ozono durante 30 e 60 minutos, indicam a introdução de poucos grupos carboxílicos (CO_2 a 100 – 400 °C) e a presença de anidridos ($\text{CO}_2 + \text{CO}$ a 350 – 627 °C) e lactonas (CO_2 a 190 – 650 °C), fenóis (CO a 600 – 700 °C) quinonas (CO a 700-980 °C). Não existe alterações significativas entre as duas amostras.

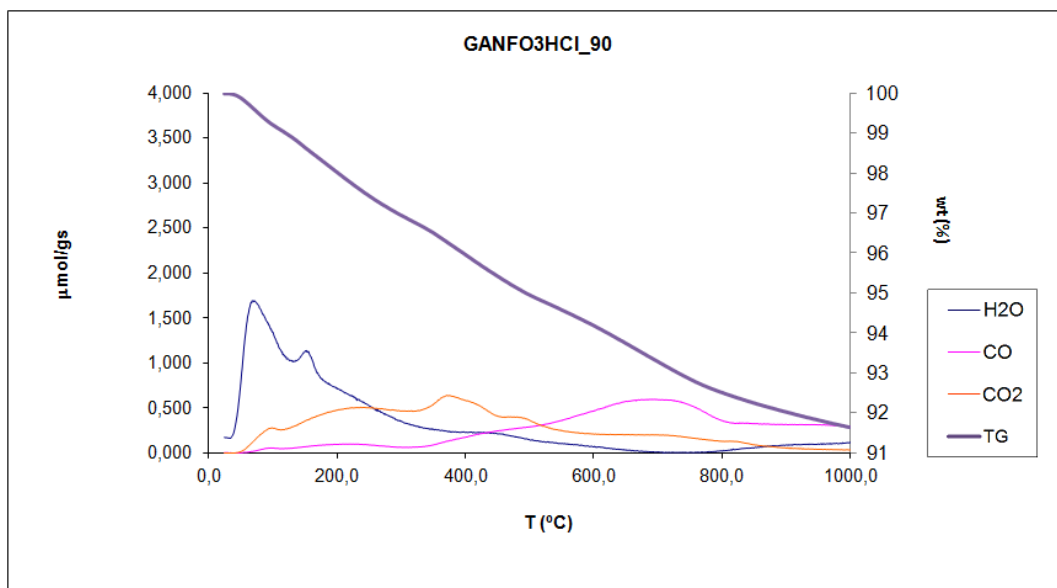


Fig. 3.10 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 90.

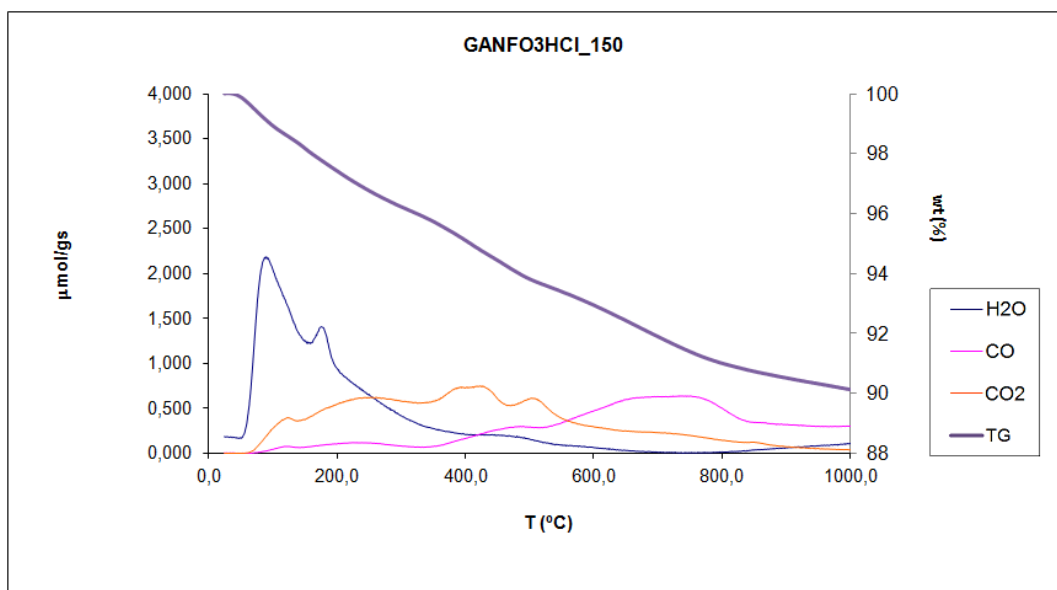


Fig. 3.11 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 150.

Para as amostras GANF HCl submetidas a tratamento com ozono durante 90 e 150 minutos, continua a observar-se a presença de poucos grupos carboxílicos para GANF HCl 90 (CO₂ a 100 – 400 °C) e a presença de anidridos e lactonas, e alguns fenóis (CO a 600 – 700 °C) em ambas. No entanto as amostras parecem ser mais estáveis do que as não desmineralizadas, libertando menos água. Contudo, para a amostra GANF HCl 150, observa-se um aumento de grupos carboxílicos em relação à amostra anterior, e um ligeiro aumento da água libertada e subsequente perda de massa.

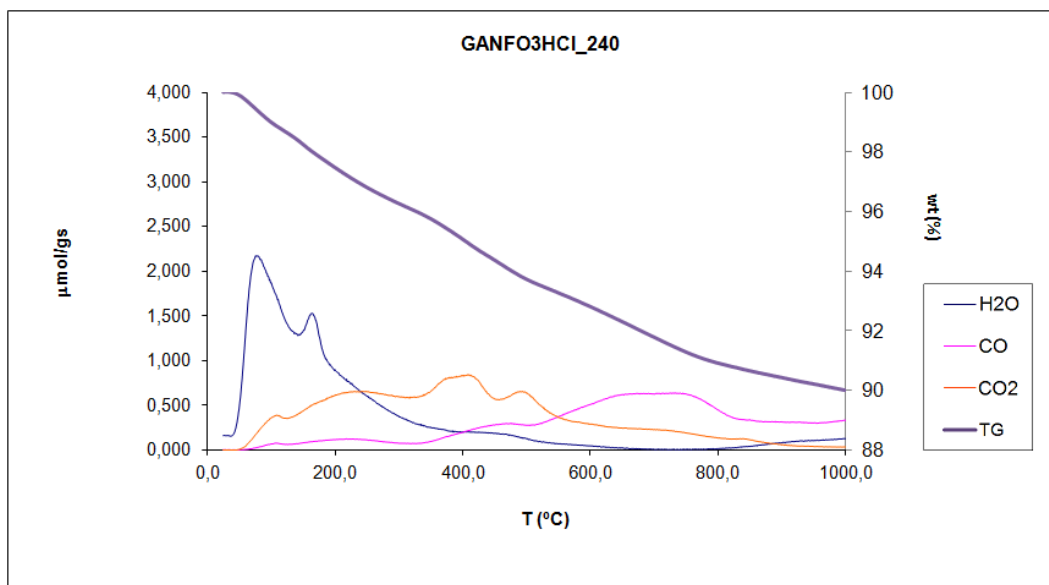


Fig. 3.12 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 240.

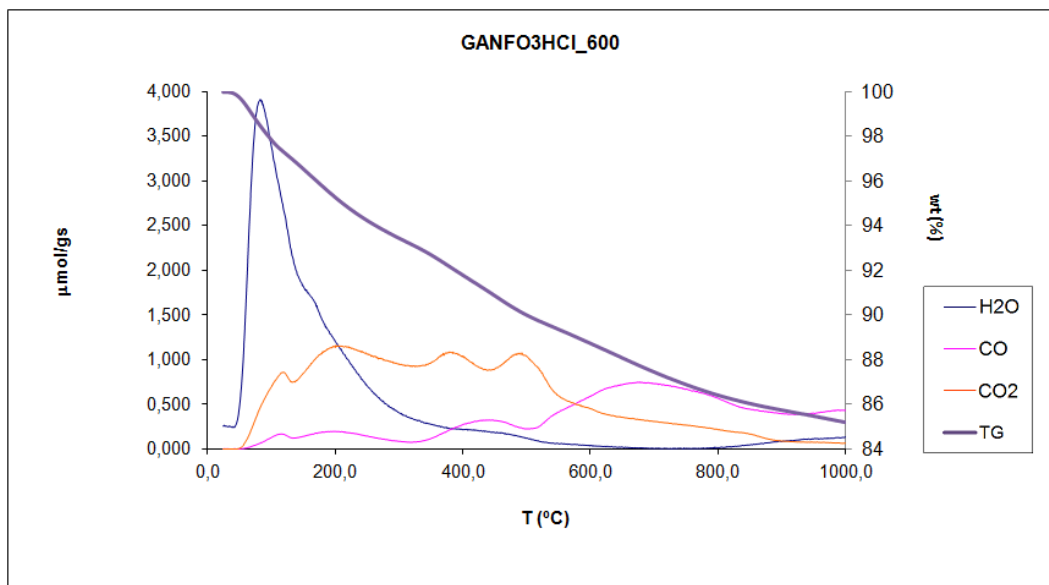


Fig. 3.13 – Gráfico TG-MS para a amostras GANF HCl 600.

Para as amostras GANF HCl submetidas a tratamento com ozono durante 240 e 600 minutos, a amostra GANF HCl 240 não apresenta grande alteração em relação à GANF HCl 150, no entanto para a GANF HCl 600 observa-se um aumento dos grupos carboxílicos, e a presença de anidridos e lactonas, e alguns fenóis (CO a 600 – 700 °C). A amostra submetida a tratamento

com ozono durante 600 minutos apresenta uma perda de massa bastante elevada. Em geral para todas as amostras que mostram um aumento dos grupos carboxílicos, este aumento é acompanhado de uma maior perda de massa da amostra e maior libertação de água. Para todas as amostras preparadas com GANF desmineralizada, observa-se introdução de grupos oxigenados em maior quantidade do que o presente na CNF não funcionalizada.

3.1.3 Caracterização XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados da análise XPS para todas as amostras funcionalizadas com ozono:

Tab. 3.4 – Percentagens mássicas de C e O para as amostras de GANF funcionalizadas com ozono.

Amostra	% C (máss.)	% O (máss.)
GANF 4 DS	89,90	9,73
GANF HCl	94,42	5,39
GANF 4 DS 30	85,58	14,42
GANF 4 DS 60	87,59	12,41
GANF 4 DS 90	86,27	13,73
GANF 4 DS 150	84,55	15,44
GANF 4 DS 240	85,13	14,87
GANF 4 DS 600	-	-
GANF HCl 30	91,97	8,03
GANF HCl 60	90,09	9,91
GANF HCl 90	86,92	12,72
GANF HCl 150	85,07	14,35
GANF HCl 240	83,64	15,88
GANF HCl 600	82,40	17,13

Não restou suficiente amostra GANF 4 DS 600 para ser analisada por XPS, por ter sido analisada mais do que uma vez por outras técnicas. De acordo com o que foi determinado em trabalhos anteriores [5], as amostras preparadas com CNF não desmineralizada não davam bons resultados para alguns tipos de caracterização. Por ser uma técnica de análise de superfície, alguns elementos presentes em baixa quantidade não são detectados.

Para as amostras ozonizadas com CNF não desmineralizada, observa-se um aumento progressivo significativo da percentagem mássica de O na amostra, directamente relacionado com o tempo de ozonização, como seria de esperar para este tipo de funcionalização em que se

pretende incluir grupos oxigenados, nomeadamente grupos carboxílicos. Nas Figs. 3.14 – 3.19 apresentam-se os espectros C1s para a GANF 4 DS original (não funcionalizada) assim como para as amostras ozonizadas preparadas com GANF 4 DS não desmineralizada.

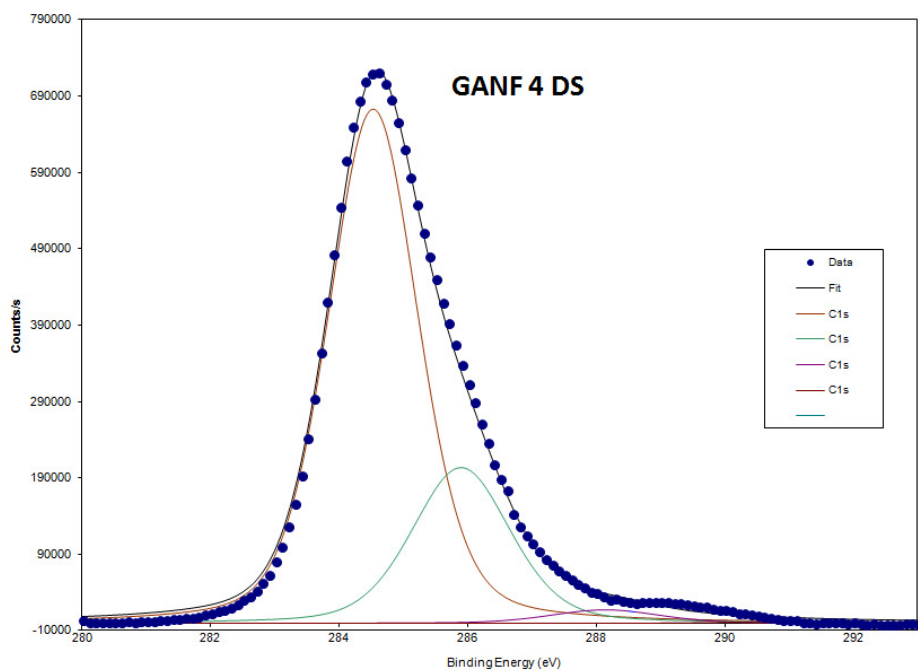


Fig. 3.14 – Espectro C1s para GANF 4.

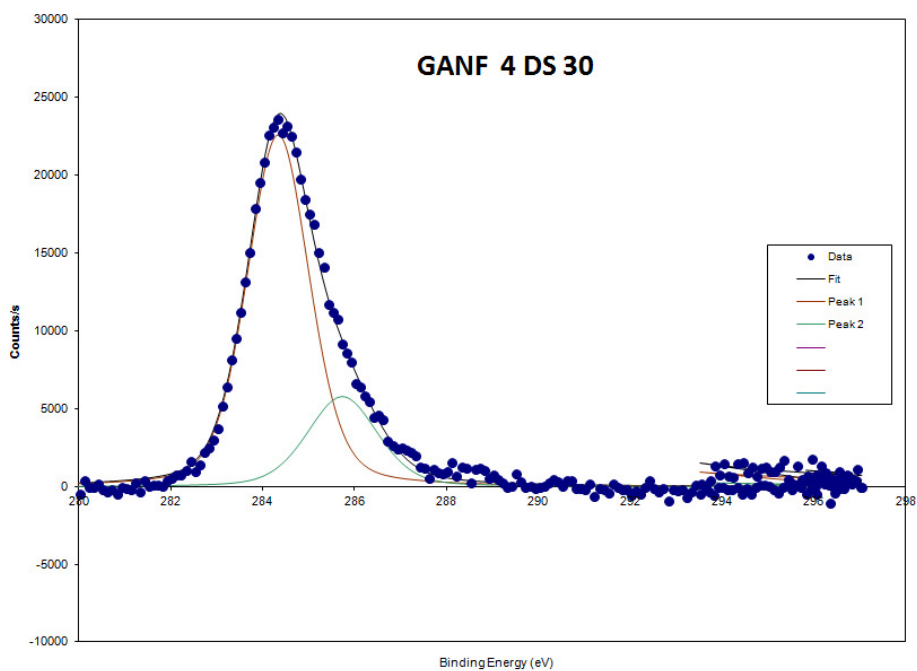


Fig. 3.15 – Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 30.

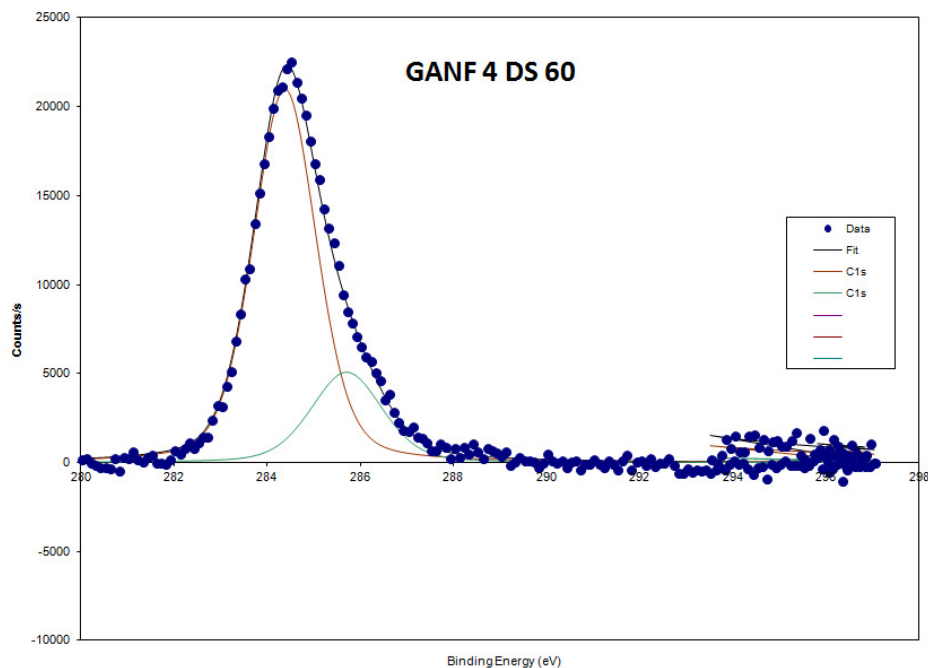


Fig. 3.16 – Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 60.

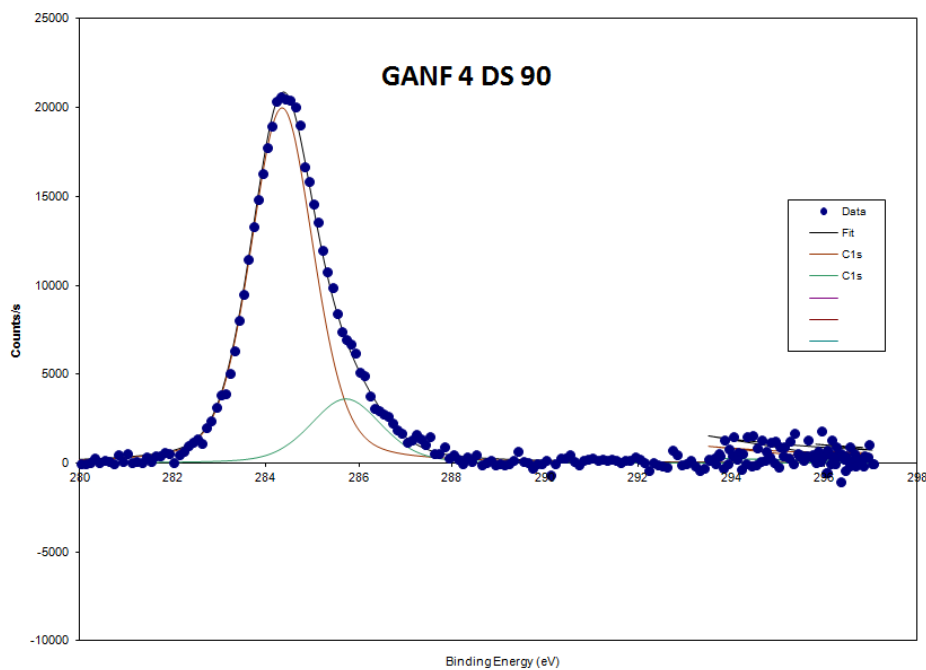


Fig. 3.17 – Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 90.

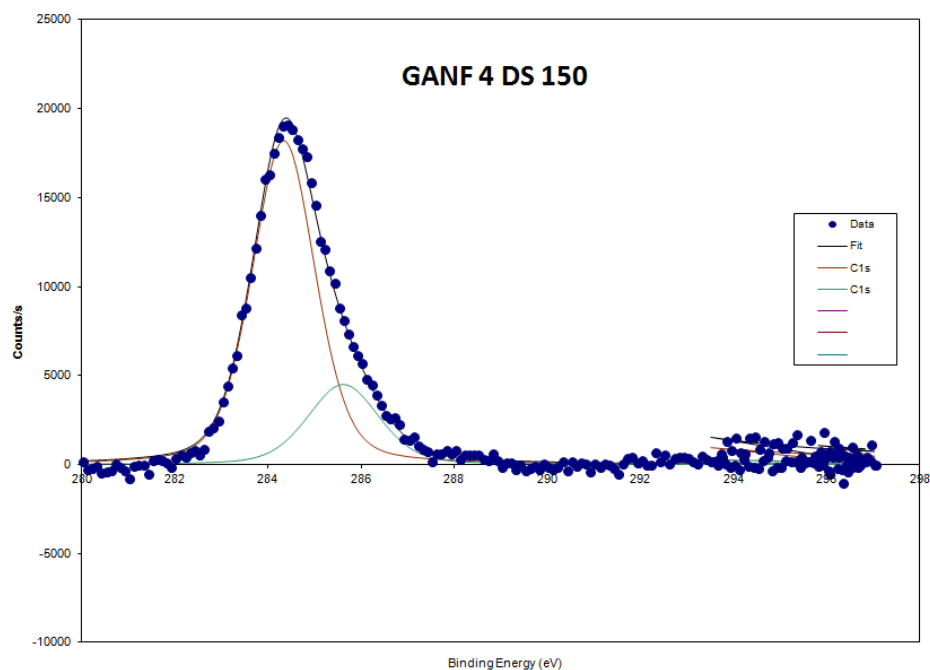


Fig. 3.18 – Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 150.

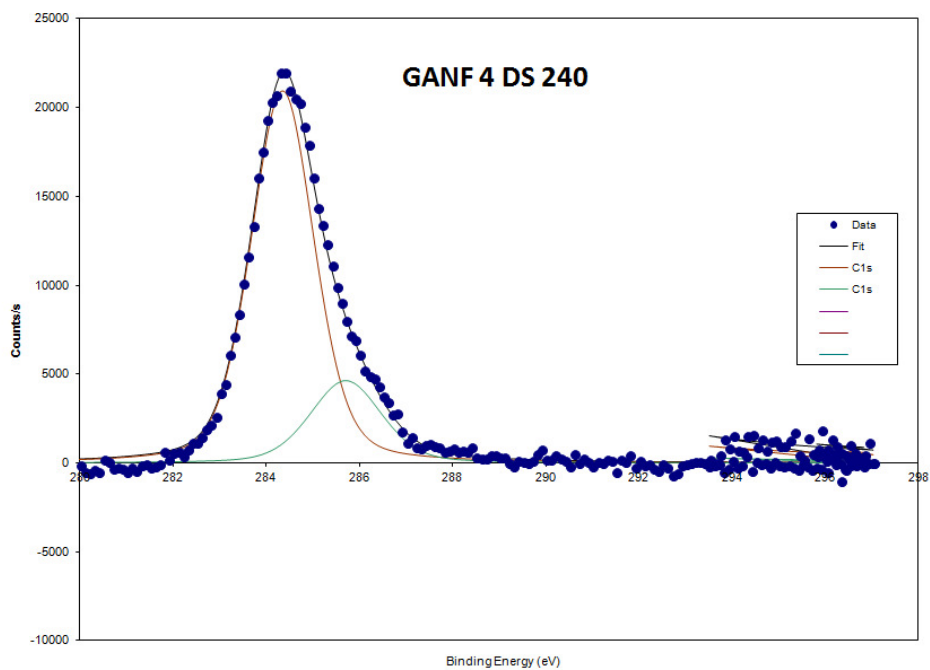


Fig. 3.19 – Espectro C1s para a amostra funcionalizada com ozono, preparada com CNF não desmineralizada: GANF 4 DS 240.

Para o espectro da amostra GANF 4 DS, observa-se um pico a 284,5 eV, que corresponde a carbono gráfico e um pico de menor contribuição a 285,9 que pode corresponder a presença de

monóxido de carbono e níquel CO / Ni (100) na superfície. [12] Observa-se ainda um terceiro pico pequeno que indica a presença de alguns carbonilos.

Em todos os espectros das amostras ozonizadas representados nas figuras acima, identificam-se 2 contribuições principais, um pico grande a 284,3 eV que corresponde a carbono gráfico [6] e outro mais pequeno a 285,7 eV que indica a presença de grupos oxigenados [8].

Na figura seguinte apresentam-se os espectros C1s para as amostras ozonizadas com CNF submetida a desmineralização, assim como para a GANF HCl (desmineralizada) não tratada com ozono.

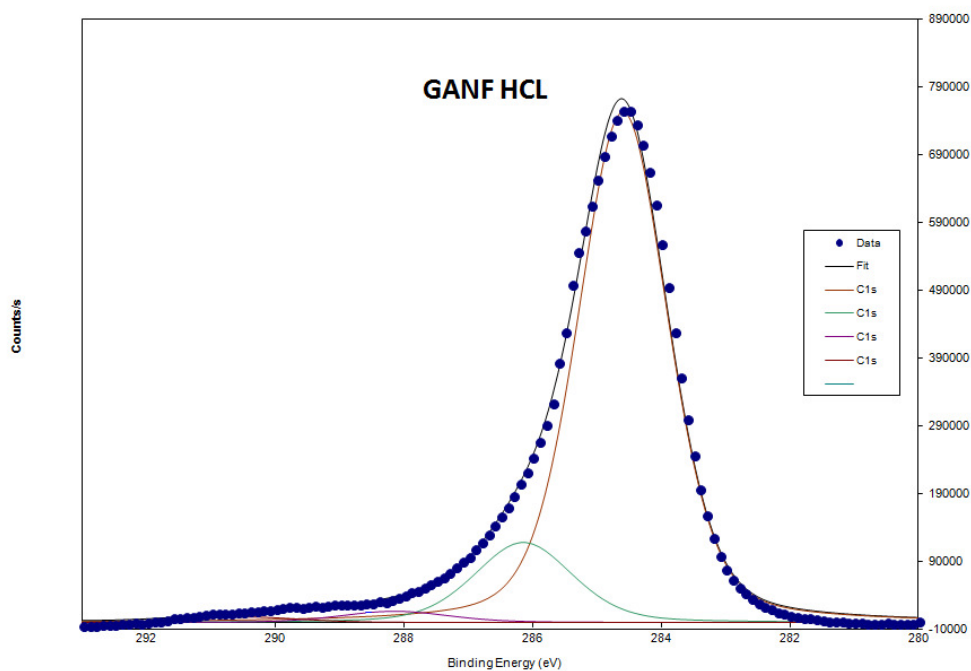


Fig. 3.20 – Espectro C1s para GANF HCl.

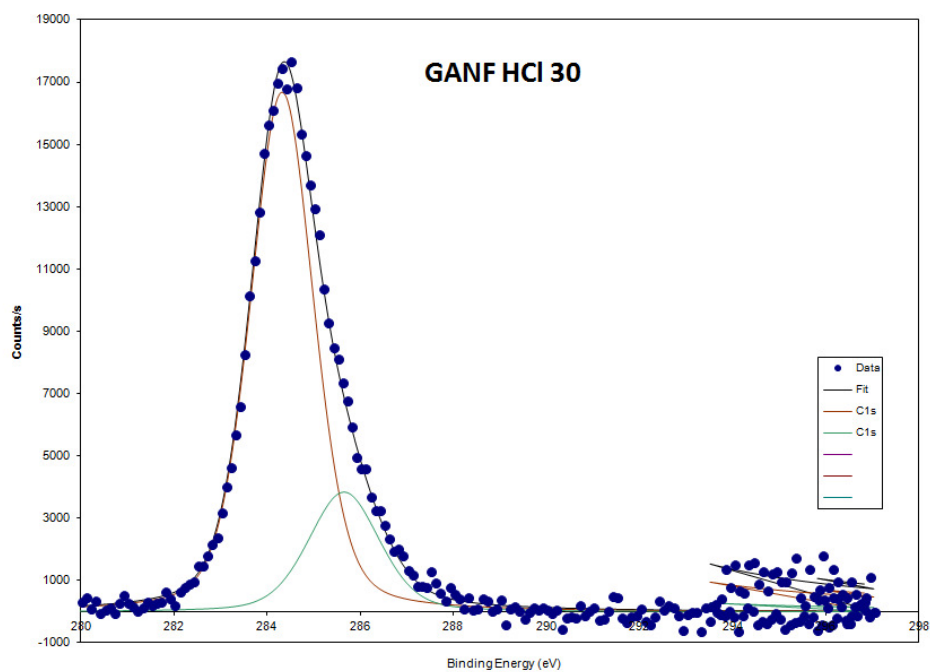


Fig. 3.21 – Espectro C1s para a amostra GANF HCl 30.

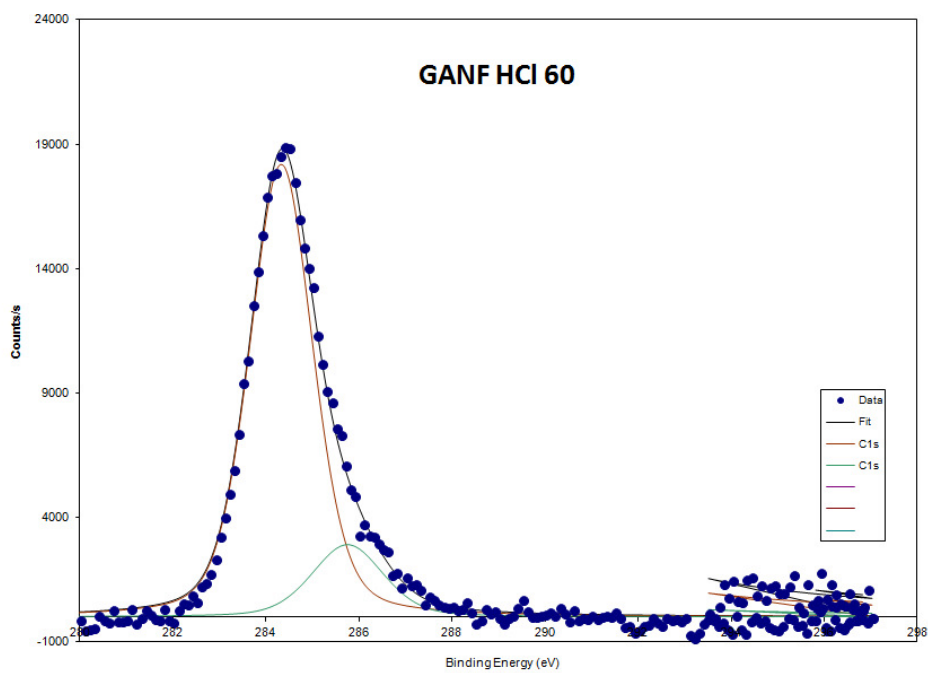


Fig. 3.22 – Espectro C1s para a amostra GANF HCl 60.

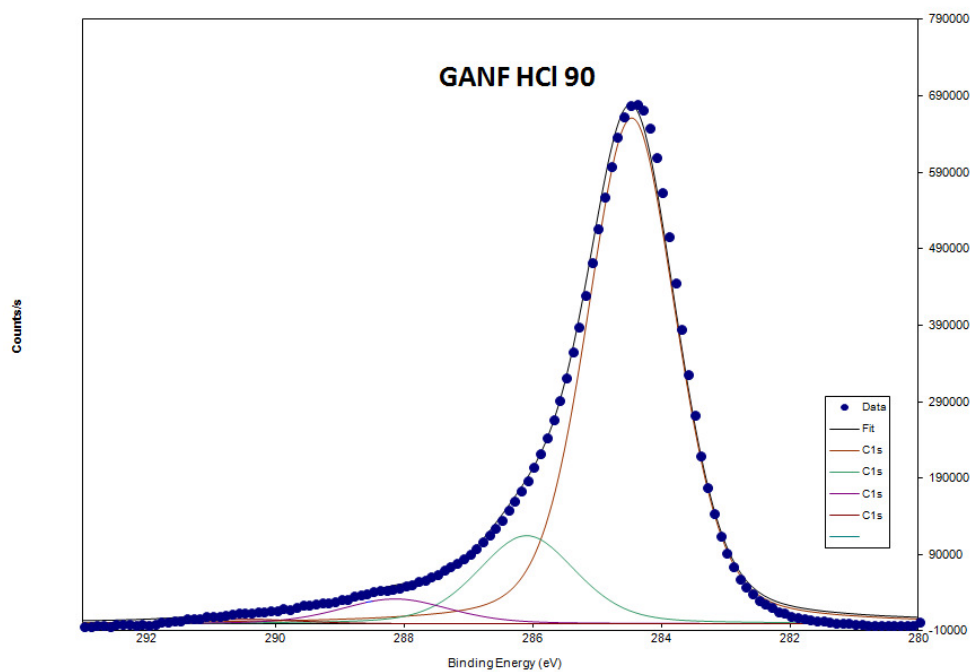


Fig. 3.23 – Espectro C1s para a amostra GANF HCl 90.

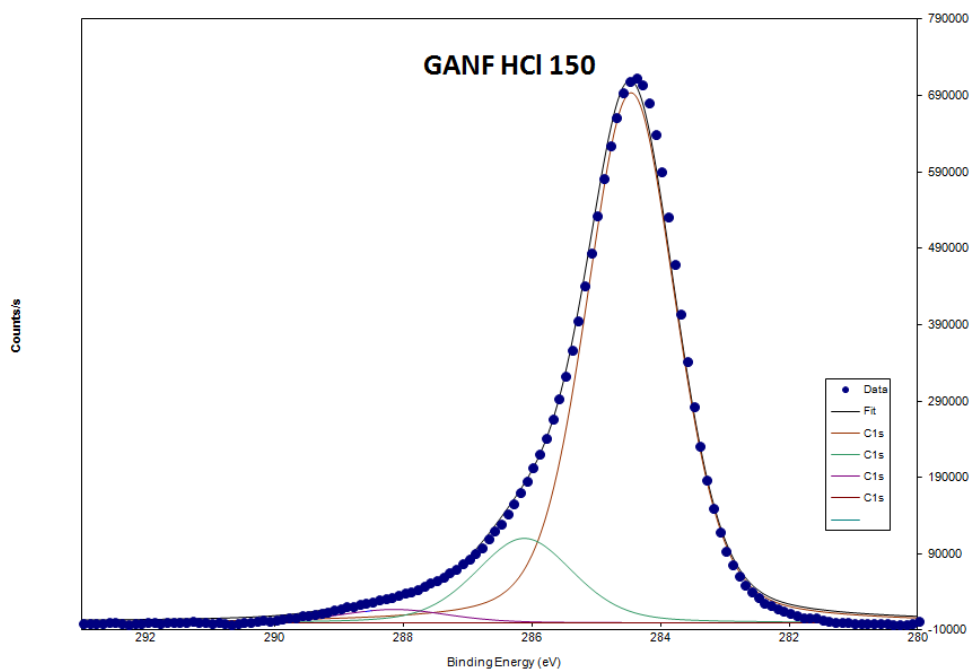


Fig. 3.24 – Espectro C1s para a amostra GANF HCl 150.

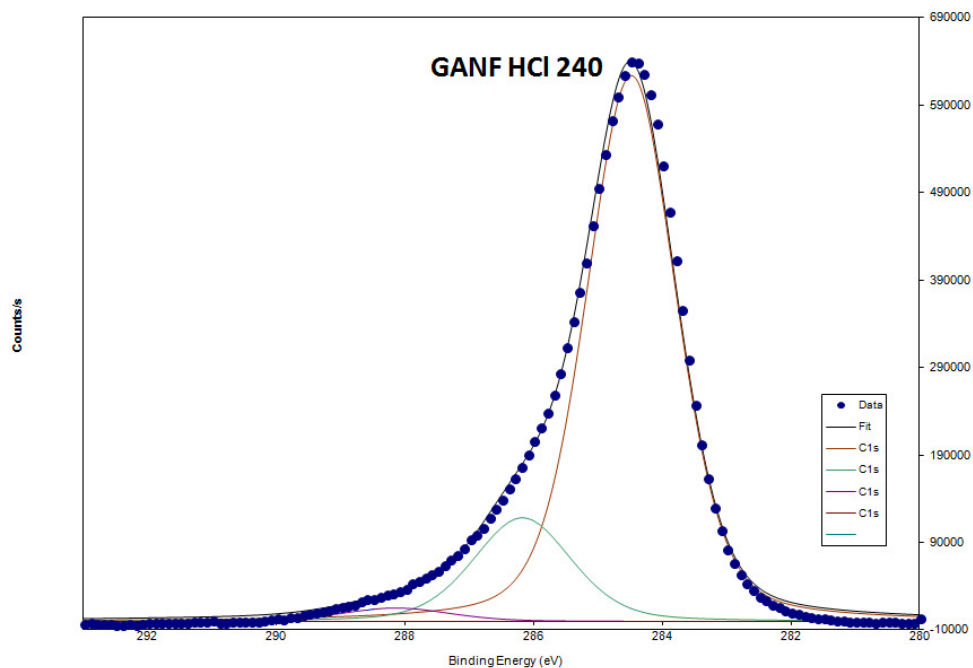


Fig. 3.25 – Espectro C1s para a amostra GANF HCl 240.

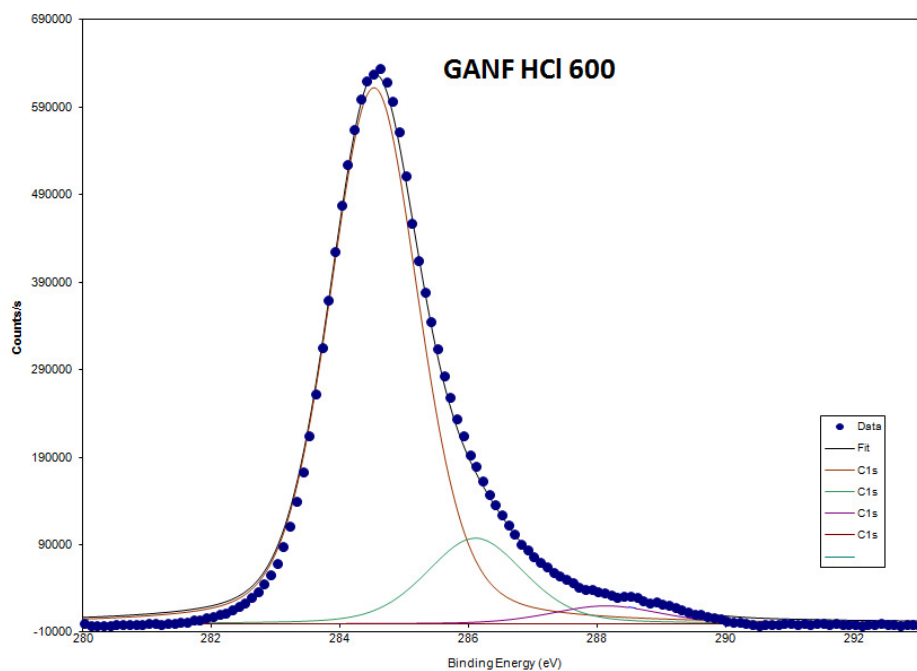


Fig. 3.26 – Espectro C1s para a amostra GANF HCl 600.

Para as amostras GANF HCl submetidas a tratamento com ozono, os espectros C1s apresentam de novo o pico a 284,3 eV correspondente a C grafítico e o mais pequeno a 285,7 eV que identifica a presença de grupos oxigenados, nomeadamente álcoois ou éteres [6, 8]. No entanto, para as amostras GANF HCl 90, 150, 240 e 600 minutos, aparece um terceiro pico com

concentração entre 2,5% e 4,5% a 288,1 eV, o que no indica a presença de alguns carbonilos (poucos). [6]

3.2 Caracterização das amostras funcionalizadas com amoníaco

3.2.1 Caracterização por Análise Elementar CHNS

As amostras funcionalizadas com amoníaco foram caracterizadas por análise elementar CHNS. Todas as amostras foram preparadas utilizando CNF desmineralizada com HCl. As amostras de CNF pré-tratada com ozono foram preparadas em 4 cargas de 3g CNF desmineralizada com HCl, submetidas a funcionalização com ozono durante 90 minutos.

Na tabela abaixo encontram-se os resultados obtidos. Para as amostras sem resultados disponíveis, não havia mais amostra disponível para análise, após todas as outras caracterizações.

Tab. 3.5 – Composição atômica CHNS das amostras funcionalizadas com amoníaco.

Amostra	Azoto %	Carbono %	Hidrogénio %	Enxofre %
Padrão BBOT	6,51	72,55	6,09	7,44
Amostra BBOT	6,50	72,79	6,11	7,56
GANF DS	0,27	87,97	0,43	1,14
GANF DS HCl	0,20	95,93	0,32	0,30
C/T300/60	0,16	95,19	0,20	0,00
C/T300/120	0,37	96,44	0,26	0,10
C/T300/180	0,52	93,71	0,25	0,21
C/T350/180	0,45	90,16	0,29	0,00
C/03/T300/60	0,36	89,61	0,30	0,21
C/03/T300/120	0,41	89,36	0,49	0,22
C/03/T300/180	-	-	-	-
C/03/350/180	0,31	88,21	0,39	0,26

Para as amostras funcionalizadas com amoníaco a análise elementar (para as composições atômicas de C, H, N e S) permite identificar um aumento de azoto nas amostras, embora o aumento não seja tão grande como se podia esperar. Não se nota mudanças significativas nas percentagens de C ou H. O aumento de N parece ser proporcional ao tempo de amoxidação para as amostras de 60, 120 e 180 minutos, estando de acordo com o esperado. Contudo a 350 °C, não se vê aumento significativo, mas sim um decréscimo da percentagem de N introduzida. No entanto, o aumento de N parece ser muito baixo para todas as amostras o que mostra que este processo não foi muito eficaz para a introdução de amidas ou aminas como pretendido.

Para ambos os conjuntos de amostras funcionalizadas o aumento de temperatura de 300 °C para 350 °C não permitiu aumentar a percentagem de azoto, tendo mesmo reduzido a sua quantidade. Isto explica-se pelo facto das aminas e amidas não serem estáveis a temperaturas superiores a 300 °C. A amostra que se revelou mais promissora após análise, foi a C/T300/120, que apresentou bons resultados tanto na caracterização CHNS como na caracterização por XPS, com um bom aumento da percentagem de N introduzida e picos acentuados no espectro FTIR, onde se identifica a introdução de algumas aminas em relação à CNF não funcionalizada.

Verifica-se que devido ao processo de desmineralização com HCl a que se submeteram as fibras antes da funcionalização, o conteúdo de enxofre é muito menor, e na maioria dos casos inexistente para todas as amostras analisadas.

3.2.2 Caracterização por XPS

Em seguida apresentam-se os resultados da caracterização superficial XPS para as amostras funcionalizadas com amoníaco.

Tab. 3.6 – Percentagens mássicas determinadas por XPS para as amostras funcionalizadas com amoníaco.

Amostra	% C (máss.)	% O (máss.)	% N (máss.)
GANF 4DS	89,90	9,73	0,37
GANF 4DS HCl	94,42	5,39	0,19
C/T300/60	94,68	5,32	0
C/T300/120	96,94	3,06	0
C/T300/180	96,04	3,96	0
C/T350/180	95,21	4,79	0
C/O3/T300/60	90,13	8,75	-
C/O3/T300/120	89,72	9,15	-
C/O3/T300/180	94,75	4,45	-
C/O3/T350/180	96,68	2,59	-

Para as amostras C/T300/60, 120, 180 e C/T350/180 apenas temos informação de C1s, pois o espectro para N1s não tem qualidade para ser analisado, como se pode ver na figura 3.27:

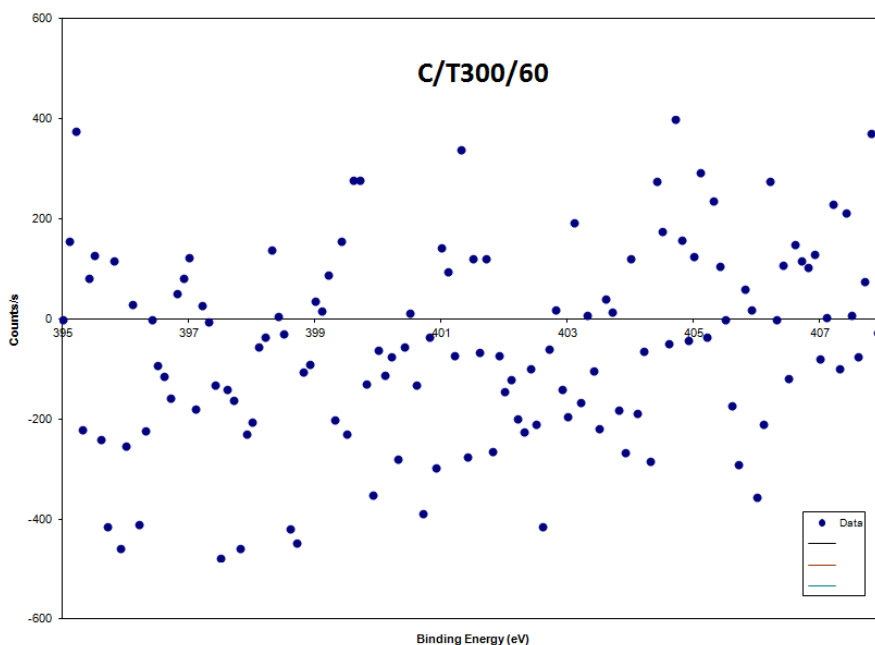


Fig. 3.27 – Espectro N obtido por análise XPS da amostra C/T300/60.

Como a tabela indica, não foi possível detectar a percentagem de azoto na amostra. Analisando os espectros de C1s podemos identificar a contribuição de apenas dois picos principais para todas as amostras; um maior a 284,3 eV, que corresponde a ligações C=C e outro a cerca de 285,7 eV que indica a presença de grupos oxigenados [8] ou que também pode indicar a presença de ligações C-N [12].

Para as amostras submetidas a tratamento prévio com ozono durante 90 minutos, a análise XPS que nos foi fornecida foi incorrecta, não incluindo a análise do N, mas sim Ni, o que não era o pretendido. Não houve tempo nem quantidade de amostra suficiente para esta série de amostras ser re-analisada. Assim sendo, também não temos dados de N1s ou informação sobre a percentagem de N nas amostras. No entanto, analisando os espectros C1s, podemos encontrar para todas as amostras contribuições de dois picos principais a 284,3 eV e 285,7 eV que como já dissemos podem significar ligações C=C e ligações a grupos oxigenados ou também C-N [12]. Também temos uma muito baixa contribuição (entre 1,4 e 2,8 %) de um pico a 287,26 eV que pode indicar a presença de grupos carboxilo [13].

Nas figuras seguintes apresentam-se os espectros C1s para todas as amostras funcionalizadas com amoníaco:

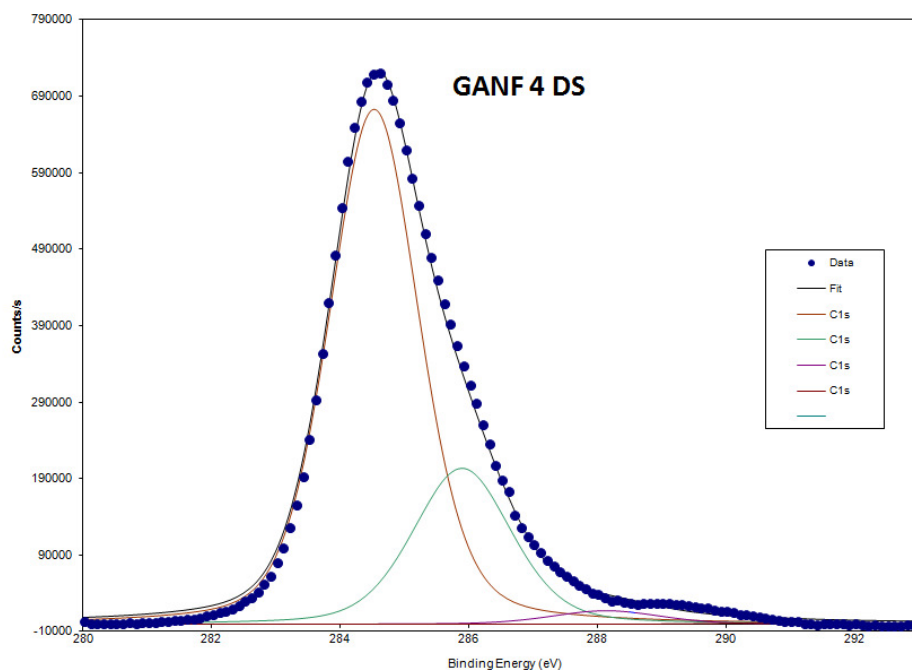


Fig. 3.28 – Espectro C1s para a amostra GANF 4 DS.

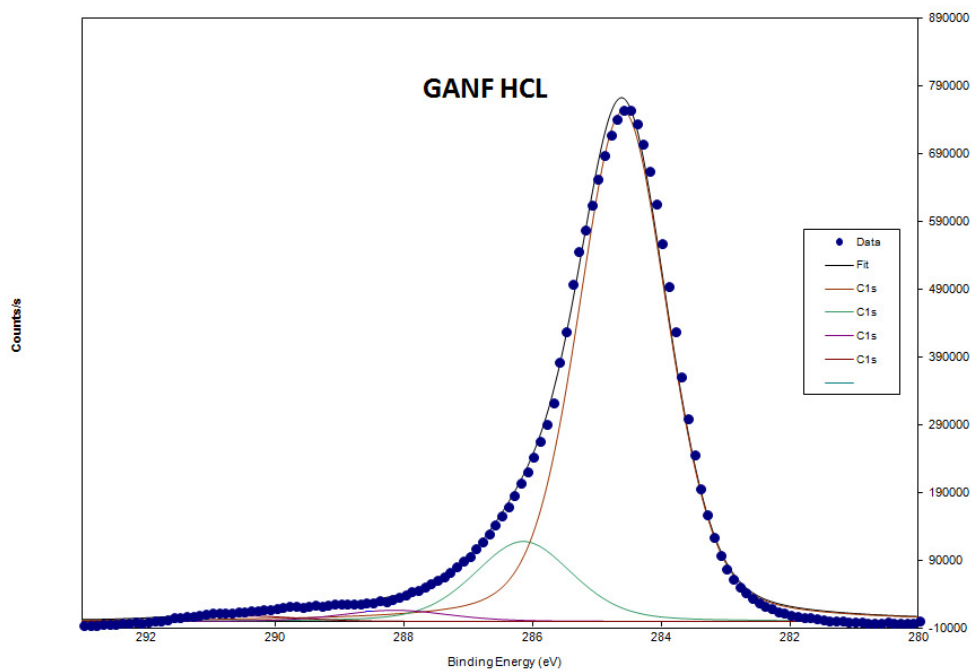


Fig. 3.29 – Espectro C1s para a amostra GANF HCL.

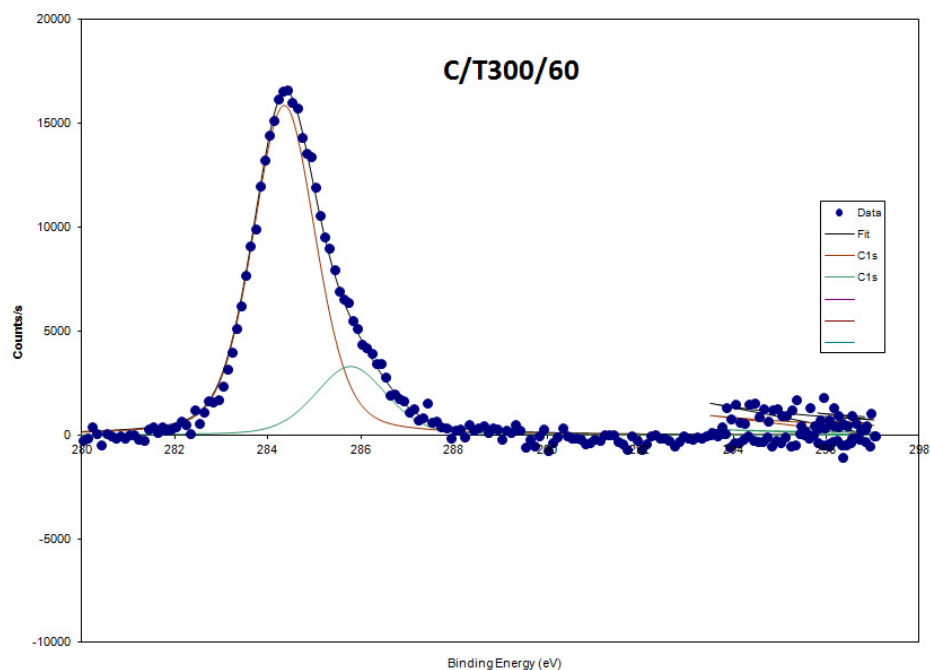


Fig. 3.30 – Espectro C1s para a amostra C/T300/60.

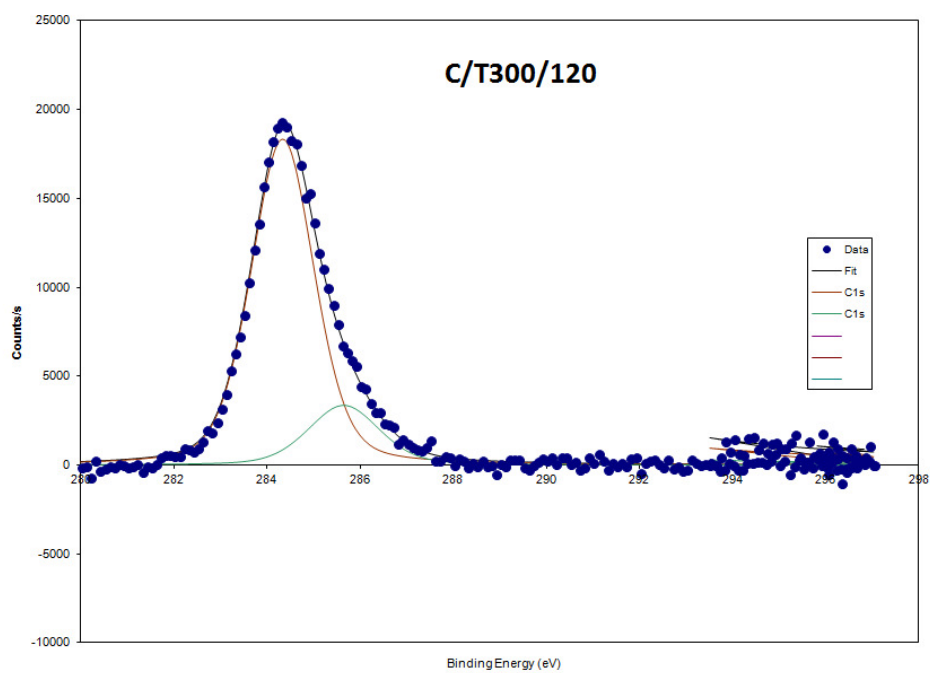


Fig. 3.31 – Espectro C1s para a amostra C/T300/120.

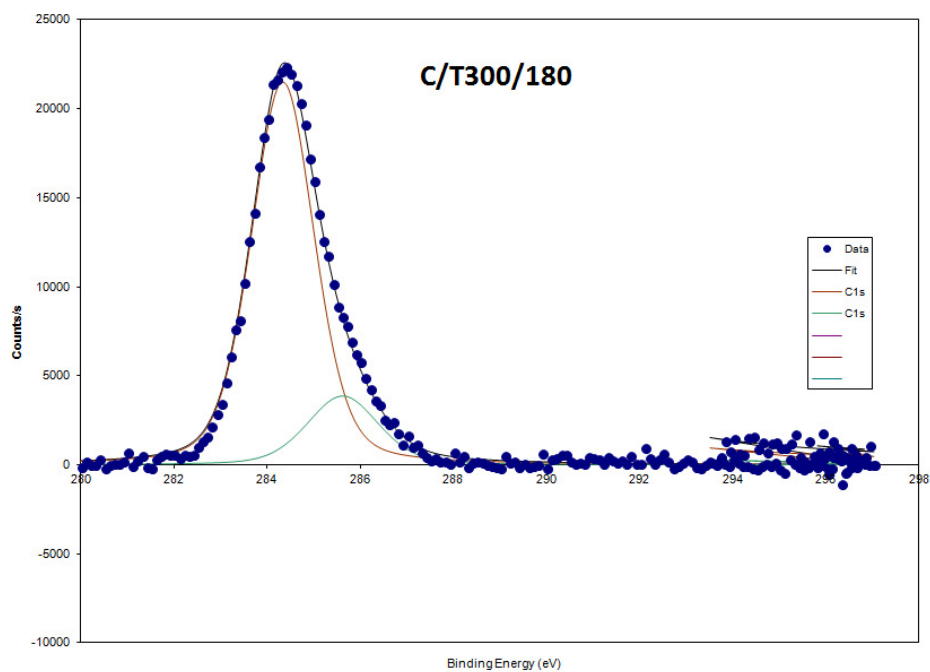


Fig. 3.32 – Espectro C1s para a amostra C/T300/180.

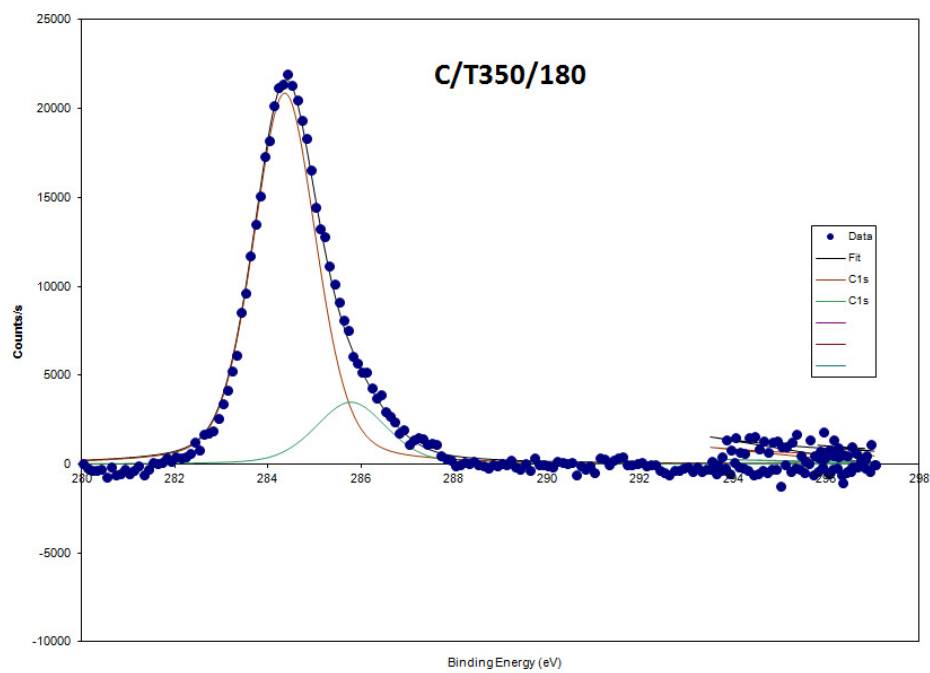


Fig. 3.33 – Espectro C1s para a amostra C/T350/180.

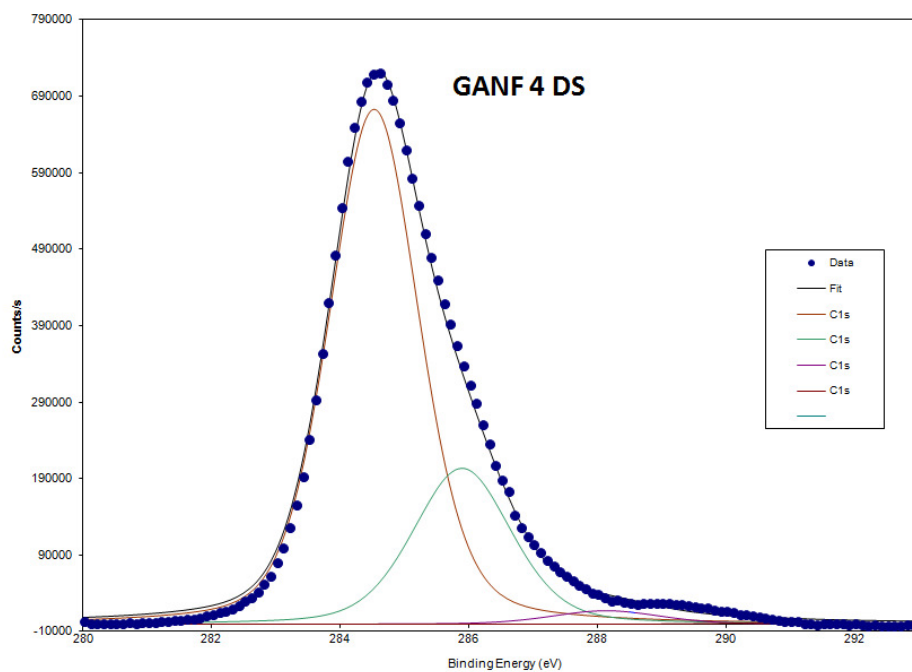


Fig. 3.34 – Espectro C1s para GANF 4 DS.

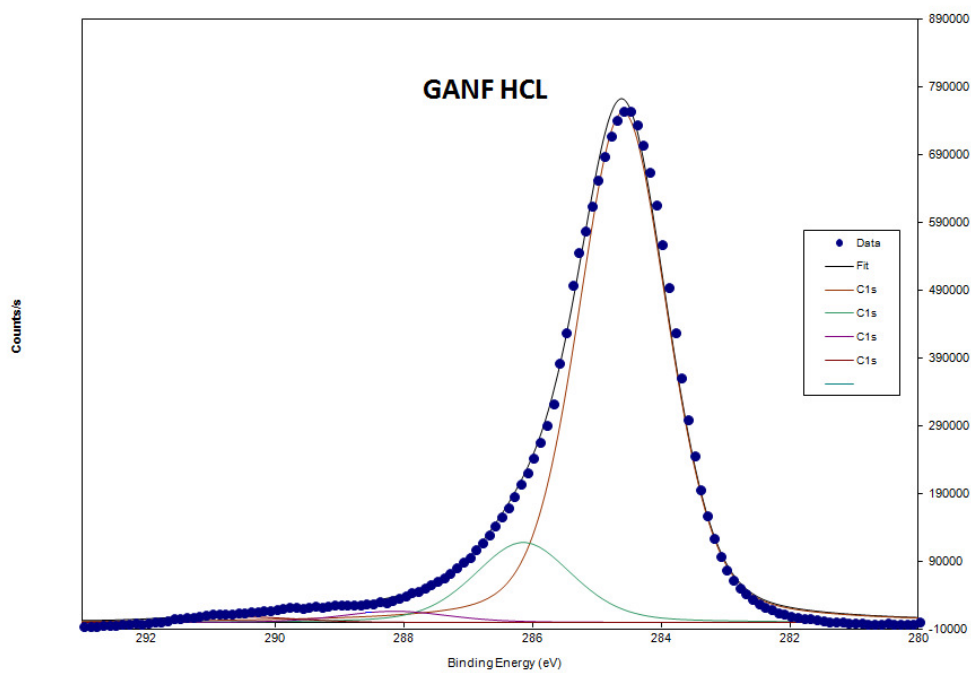


Fig. 3.35 – Espectro C1s para GANF HCL.

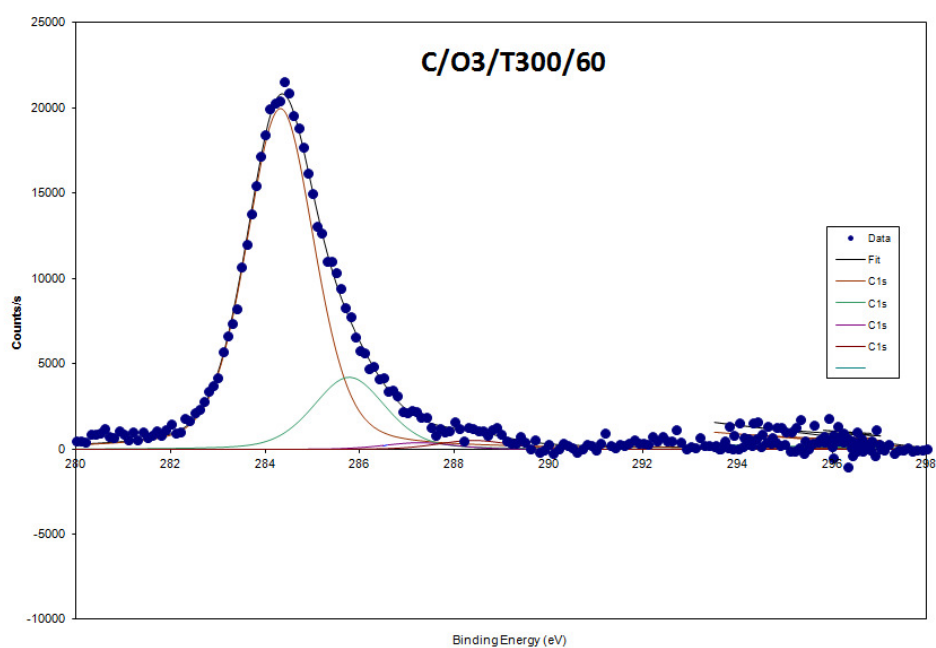


Fig. 3.36 – Espectro C1s para a amostra C/O3/T300/60.

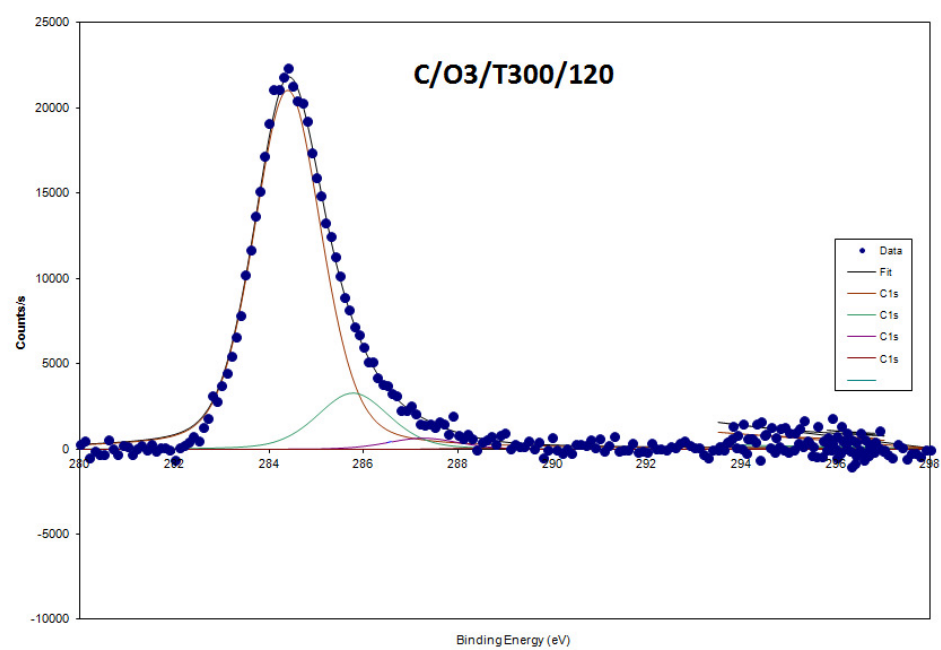


Fig. 3.37 – Espectro C1s para a amostra C/O3/T300/120.

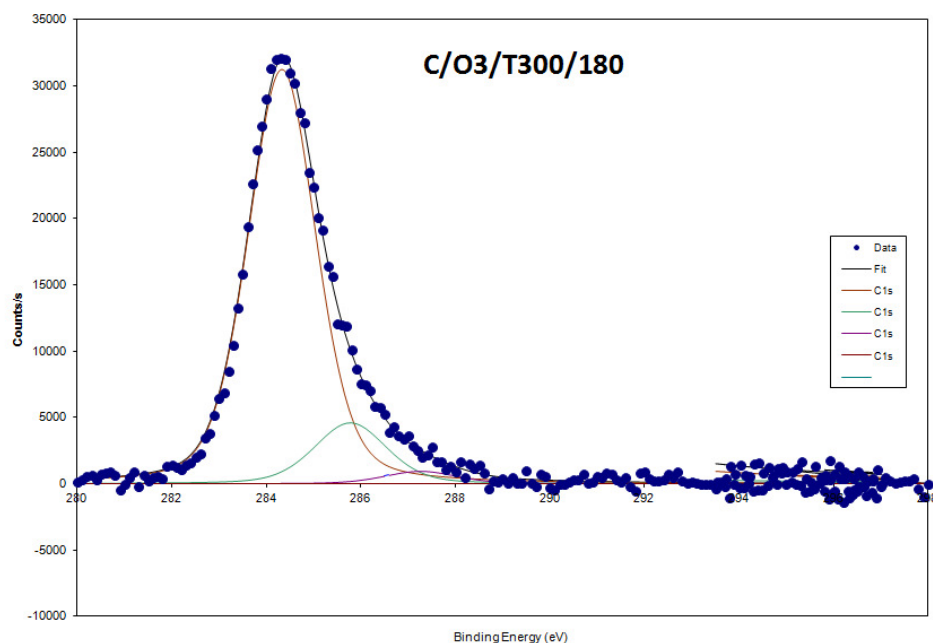


Fig. 3.38 – Espectro C1s para a amostra C/O3/T300/180.

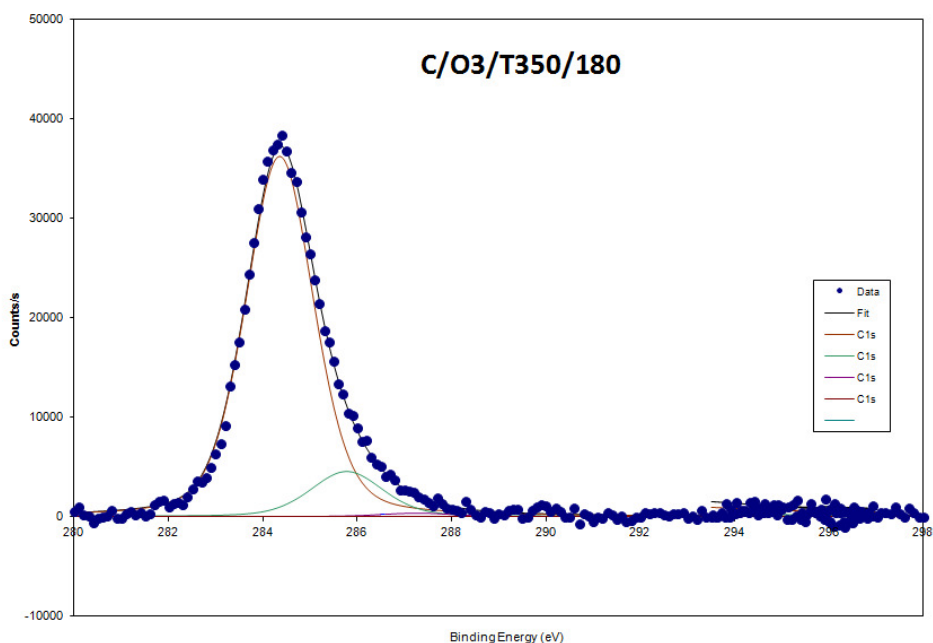


Fig. 3.39 – Espectro C1s para a amostra C/O3/T350/180.

Para os espectros C1s das amostras funcionalizadas com amoníaco, apenas se observam picos de detecção de carbono gráfico, alguns álcoois ou éteres e alguns grupos carbonilo nas amostras. Para a detecção de azoto esta técnica não nos permitiu obter resultados com qualidade para ser analisado, para as amostras C/T300/60,120, 180 e C/T350/180, e no caso das amostras submetidas a ozonização prévia, não foram analisadas as composições de N, mas de Ni por engano, não permitindo posterior reanálise por falta de tempo e amostra, após todas as outras caracterizações.

3.2.3 Caracterização FT-IR (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy)

Procedeu-se à caracterização FT-IR das amostras funcionalizadas com amoníaco. Nas figuras seguintes apresentam-se os resultados das amostras analisadas, agrupados graficamente para se proceder a uma análise comparativa.

O que seria de esperar para a amoxidação, seria encontrar preferencialmente amidas introduzidas nas nanofibras, com alguma possibilidade de encontrar também piridinas e grupos pirrol. Embora a aminação seja uma técnica que permita introduzir mais grupos azotados do que a amoxidação, esta última é mais económica do que a aminação. Também se evita a necessidade de efetuar um pré-tratamento com ácido nítrico.

Nos espectros seguintes, figuras. 3.40 e 3.41, pode-se ver uma parte do espectro correspondente aos intervalos de absorção característicos dos grupos funcionais a identificar, neste caso grupos azotados e também no caso das amostras tratadas com ozono antes da amoxidação, grupos carboxílicos.

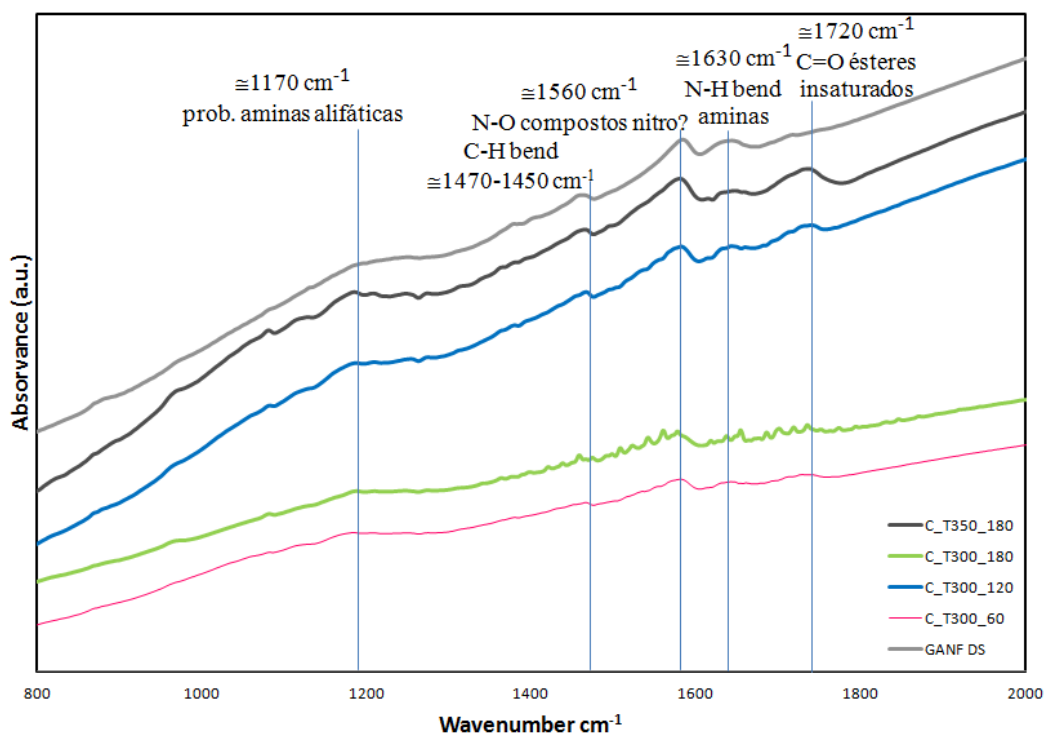


Fig. 3.40 – Excerto do espectro de FT-IR para as amostras referentes a GANF HCl desmineralizada submetida a amoxidação a 60, 120 e 180 minutos e a temperaturas de 300 °C e 350 °C.

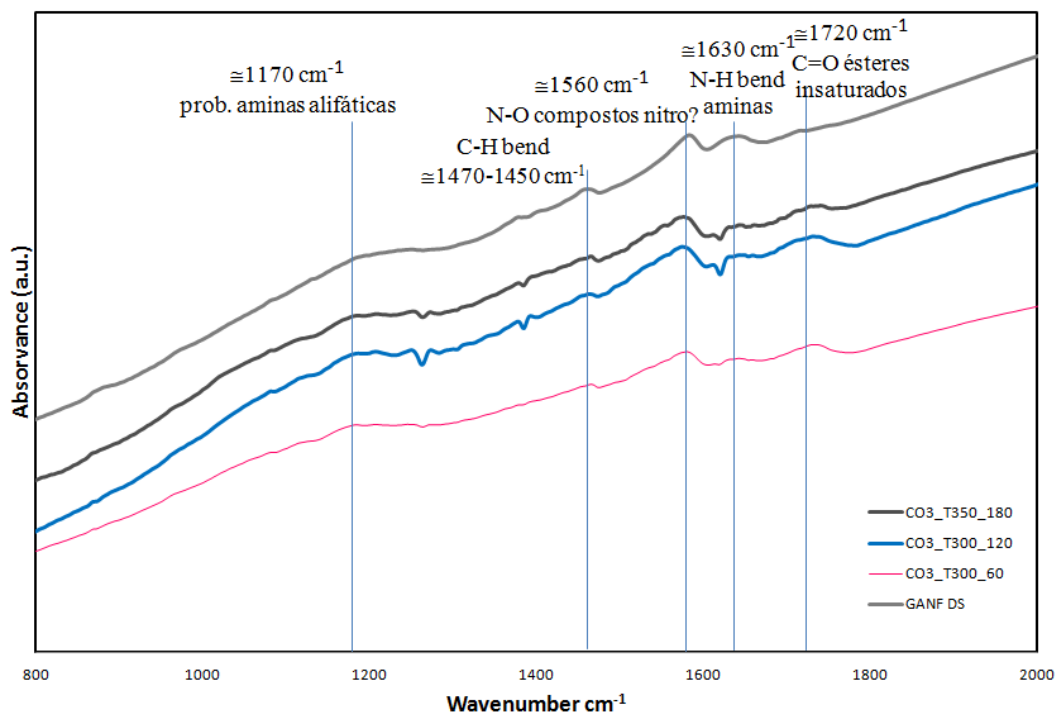


Fig. 3.41 – Excerto do espectro de FT-IR para as amostras referentes a GANF HCl desmineralizada submetida a ozonização preliminar (90 mins) antes da amoxidação a 60, 120 e 180 minutos e a temperaturas de 300/350 °C.

De acordo com os espectros, tanto para as amostras submetidas simplesmente ao tratamento NH_3/ar (amoxidação), como para as que tiveram o tratamento com ozono antes da amoxidação, detectou-se a presença de aminas alifáticas (lig. C-N) a 1170 cm^{-1} , aminas primárias (NH_2) (lig. N-H bend) a 1630 cm^{-1} , e outros compostos nitro (NO_2) (lig. N-O) a 1560 cm^{-1} . No entanto a variação da intensidade dos picos é quase nula, o que indica que não se distingue grande diferença entre a GANF não funcionalizada e as amostras submetidas a amoxidação com amoníaco. Não foram detectadas amidas.

Observou-se a presença de alguns ésteres insaturados (lig. C=O) com um pico perto dos 1720 cm^{-1} , mais proeminente no caso das amostras de fibra não-carboxilada (não submetida a tratamento com O_3).

As amostras submetidas a funcionalização com NH_3 durante 2 ou 3 horas mostram que há uma quantidade maior de grupos funcionais, pois os picos são mais intensos. A amostra C/T300/180 (HCl, não tratada com O_3) apresenta alguma irregularidade e distingue-se poucos grupos azotados. A amostra C/ O_3 /T300/180 não foi analisada por FT-IR por não haver amostra suficiente depois de todas as outras formas de caracterização terem sido efectuadas (a amoxidação implicava algumas perdas significativas no forno rotatório, e muita da amostra ficava nas paredes do reactor, ou era mesmo transportada através do tubo da corrente de saída).

Há também a possibilidade de degradação dos grupos funcionais nitrogenados tais como as aminas e amidas por causa das altas temperaturas utilizadas: 300 °C / 350 °C.

3.3. Caracterização das amostras funcionalizadas com ureia

3.3.1 Caracterização por análise elementar CHNS

Neste estudo, as amostras funcionalizadas com ureia foram caracterizadas por análise elementar. Todas as amostras analisadas foram preparadas utilizando CNF desmineralizada com HCl. As amostras de CNF pré-tratada com ozono foram preparadas em 4 cargas de 3g CNF desmineralizada com HCl, submetidas a funcionalização com ozono durante 90 minutos. Na tabela 3.7 encontram-se os resultados obtidos. No caso de amostras sem resultados disponíveis, não havia mais amostra disponível para análise, após todas as outras caracterizações.

Tab. 3.7 – Composição atômica CHNS das amostras funcionalizadas com ureia.

Amostra	Azoto %	Carbono %	Hidrogénio %	Enxofre %
Padrão BBOT	6,51	72,55	6,09	7,44
Amostra BBOT	6,50	72,79	6,11	7,56
GANF DS	0,27	87,97	0,43	1,14
GANF DS HCl	0,20	95,93	0,32	0,30
U1	-	-	-	-
U2	0,37	94,39	0,23	0,00
U5	0,41	93,15	0,26	0,00
U6	-	-	-	-
U1O3	0,52	92,13	0,26	0,00
U2O3	3,03	90,31	0,31	0,00
U5O3	0,37	93,86	0,22	0,00
U6O3	2,32	90,15	0,32	0,00

Para as amostras funcionalizadas com ureia a análise elementar (para as composições atômicas de C, H, N e S) permite identificar uma introdução de grupos azotados mais bem-sucedida, comparando com as amostras não funcionalizadas GANF DS e GANF DS HCl, embora falte alguma informação relativamente às amostras U1 e U6 (estas amostras tiveram que ser re-analisadas por outras técnicas de caracterização devido a erros e acabaram por se esgotar). Mas as amostras U2 e U5 mostram um aumento da presença de N que representa quase o dobro da composição presente nas CNF não funcionalizadas. Para as amostras UxO_3 submetidas a ozonização prévia, este aumento é muito superior em certos casos. As amostras $U1O_3$ e $U5O_3$ mostram que a composição atômica de N quase duplica em relação a nanofibra GANF HCl.

Para as amostras U2O3 e U6O3 observa-se um aumento da composição atômica de azoto, sendo 15 a 20 vezes superior ao da amostra GANF HCl.

A composição atômica de C e H não se alteram de forma significativa para estas amostras em relação às amostras de CNF não funcionalizadas.

3.3.2 Caracterização por XPS

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados da análise XPS das amostras funcionalizadas com ureia:

Tab. 3.8 – Percentagens mássicas de C, O e N para as amostras funcionalizadas com ureia.

Amostra	% C (máss.)	% O (máss.)	% N (máss.)
GANF 4DS	89,90	9,73	0,37
GANF 4DS HCl	94,42	5,39	0,19
U1	93,10	6,10	-
U2	93,49	4,76	-
U5	92,57	6,09	-
U6	89,54	9,19	-
U1O3	93,63	5,54	0,82
U2O3	90,03	4,73	5,24
U5O3	95,36	4,28	0,36
U6O3	92,49	4,12	3,39

NOTA: Houve um erro de análise para as amostras funcionalizadas com ureia sólida U1, U2, U5, U6 não submetidas a ozonização prévia, assim como para as amostras funcionalizadas com amoníaco C/O3/T300/60, C/O3/T300/120, C/O3/T300/180 e C/O3/T350/180, preparadas com CNF submetida a ozonização prévia. Em vez de se analisar as percentagens de azoto (N) foram analisadas as percentagens em níquel (Ni). Após todos os outros métodos de caracterização aplicados às amostras, não foi possível voltar a analisar estas amostras por falta das mesmas.

Para as amostras preparadas com ureia sólida U_x, não é possível avaliar a variação da percentagem mássica de N, porque essa informação não está disponível por causa de um erro de análise das amostras. Quanto à variação de C e O, não se detecta nenhuma variação significativa. No entanto, para as amostras U_xO₃ (submetidas a ozonização prévia), detecta-se um aumento da percentagem mássica de azoto presente na amostra, bastante significativa, em especial para as amostras U2O3 (5,24% N) e U6O3 (3,39% N) preparadas adicionando CNF e ureia sólida numa

proporção 50:50, que apresentam um aumento enorme em relação à GANF HCl (0,19% N). As amostras preparadas com apenas 5% ureia sólida em peso, apresentam um aumento muito menor de %N, mas ainda assim superior ao da CNF não funcionalizada GANF HCl.

Em seguida, apresentam-se os espectros de N1s existentes para as GANF 4 DS, GANF HCl e as amostras funcionalizadas com ureia. Devido a erro de análise, as amostras U1, U2, U5 e U6 não forneceram informação sobre composição de N, tendo sido analisado Ni em vez do azoto. A falta de tempo e amostras não permitiu repetir a análise.

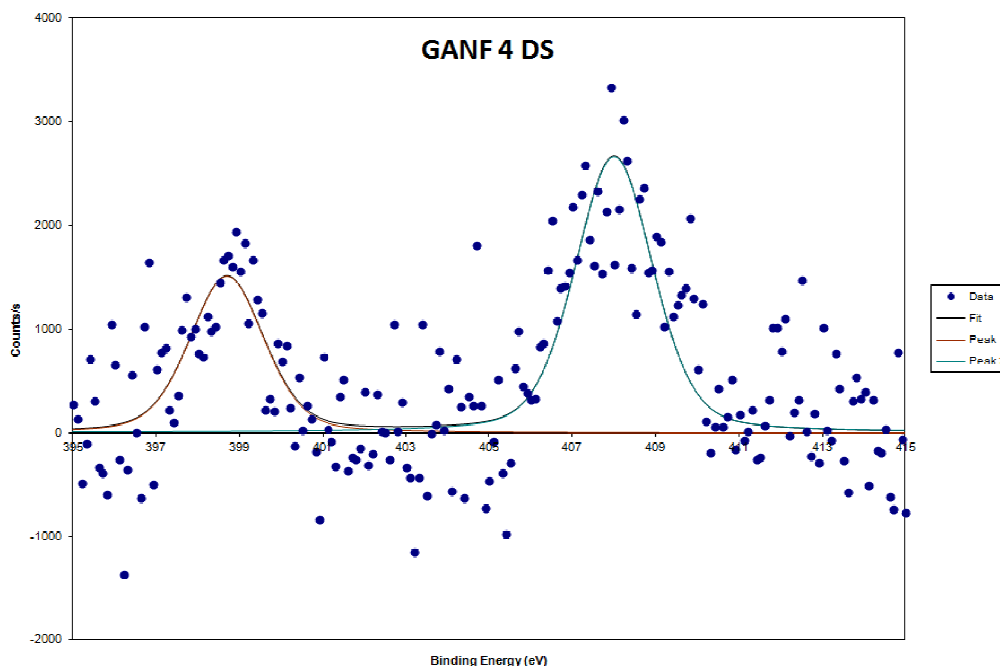


Fig. 3.42 – Espectro N1s da GANF 4 DS.

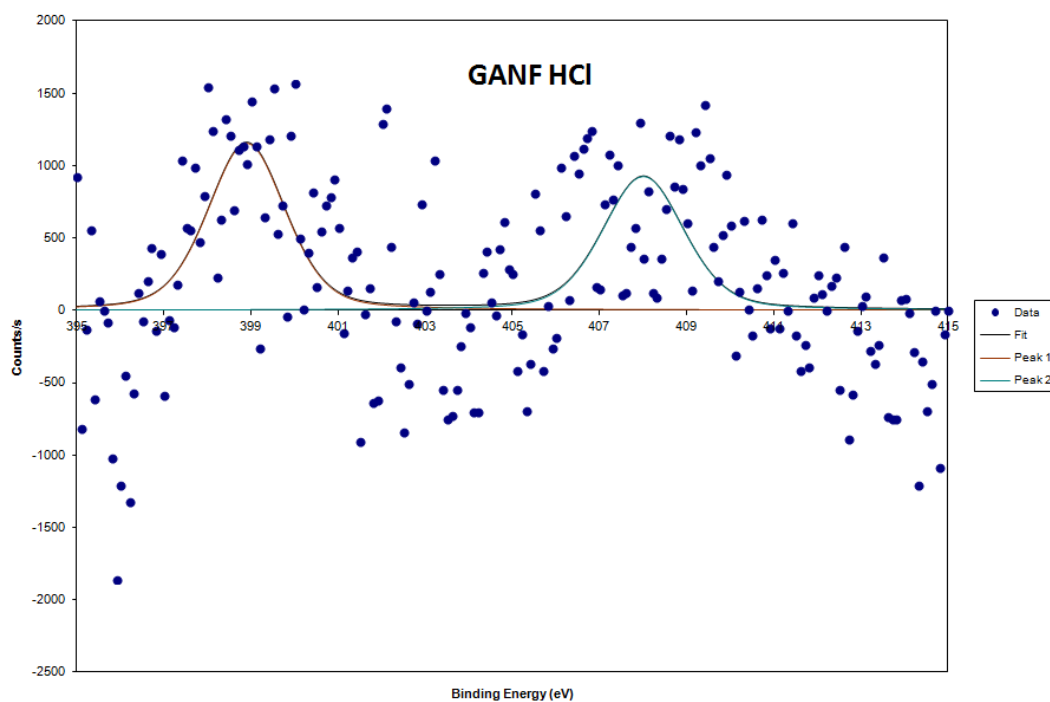


Fig. 3.43 – Espectro N1s da GANF HCl.

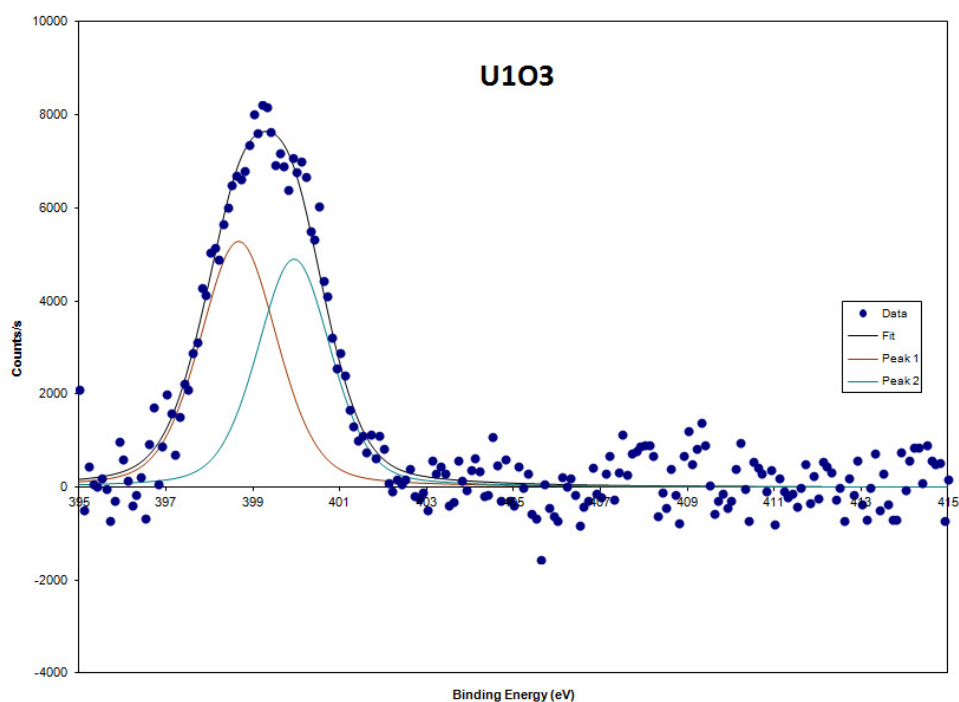


Fig. 3.44 – Espectro N1s da amostra U1O3.

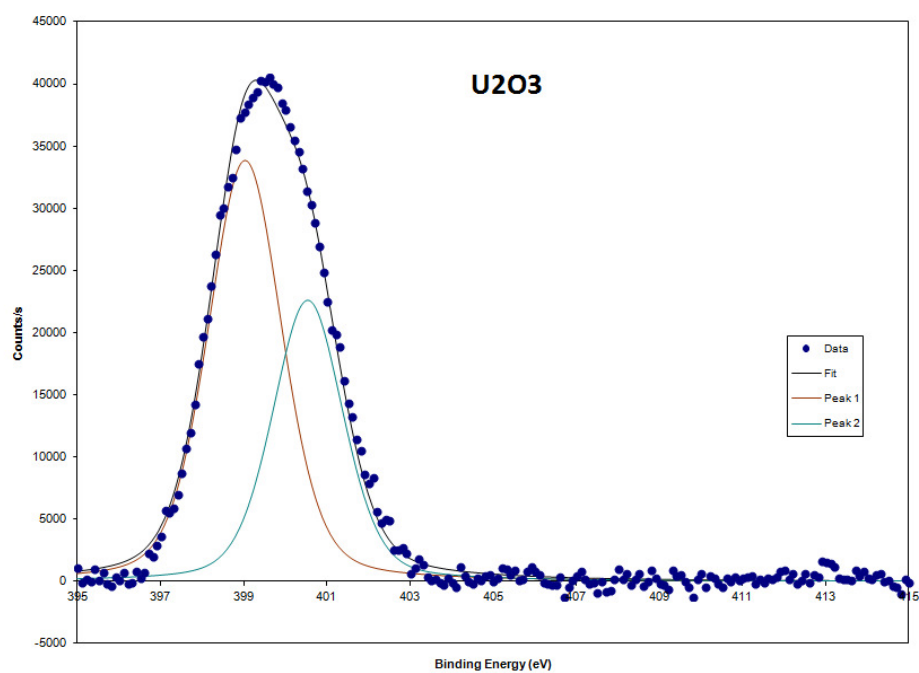


Fig. 3.45 – Espectro N1s da amostra U2O3.

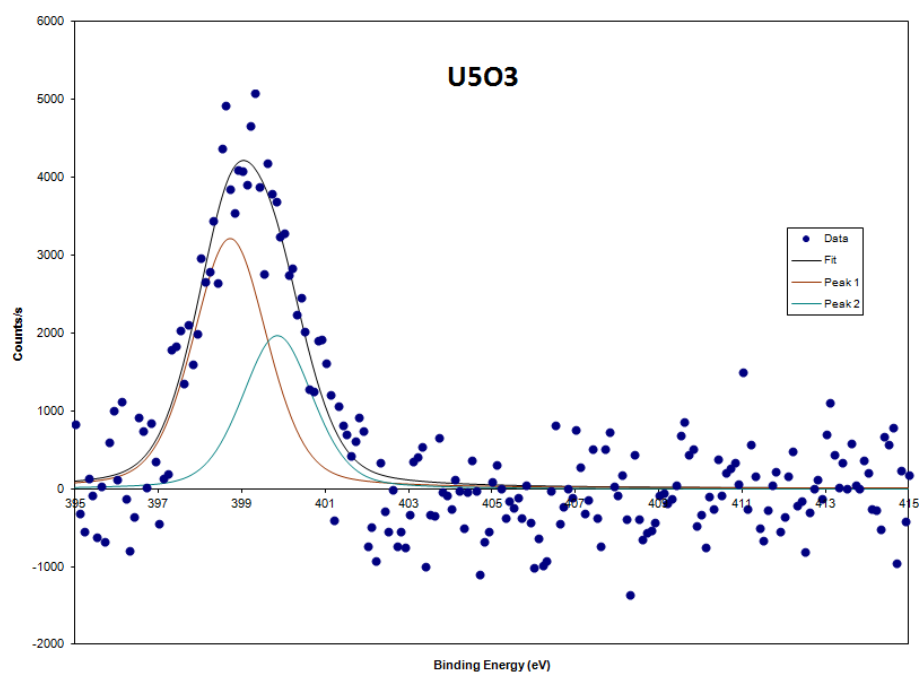


Fig. 3.46 – Espectro N1s da amostra U5O3.

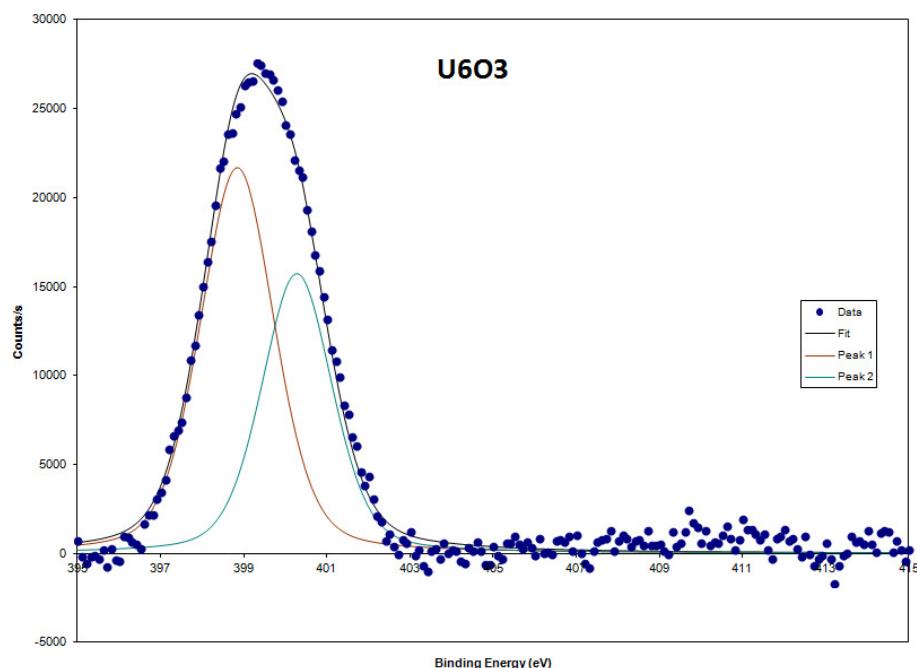


Fig. 3.47 – Espectro N1s da amostra U1O3.

Depois de analisar a desconvolução dos espectros N1s destas amostras, para a amostra U1O3 observam-se 2 picos largos a 398,68 eV o que indica piridinas e 399,95 eV que indica Nitrilos ou aminas. Para U2O3, temos 2 picos largos a 399,04 eV o que indica aminas e 400,5 eV que pode indicar amidas ou nitrilos. Para U5O3 temos dois picos largos a 398,73 eV o que indica piridinas e 399,86 eV, que indica a presença de amidas. Para U6O3 temos 2 picos largos a 398,857 eV e 400,29 eV, que nos indicam a presença de piridinas e amidas ou nitrilos.

3.3.3 Caracterização FTIR (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy)

Neste estudo, foram caracterizadas por FTIR todas as amostras funcionalizadas com ureia. Todas foram preparadas utilizando CNF desmineralizada com HCl. As amostras de CNF pré-tratada com ozono foram preparadas em 4 cargas de 3g CNF desmineralizada com HCl, submetidas a funcionalização com ozono durante 90 minutos. Na figura 3.48, apresenta-se uma parte dos espectros obtidos para as amostras analisadas, correspondente aos intervalos de absorção característicos dos grupos funcionais a identificar.

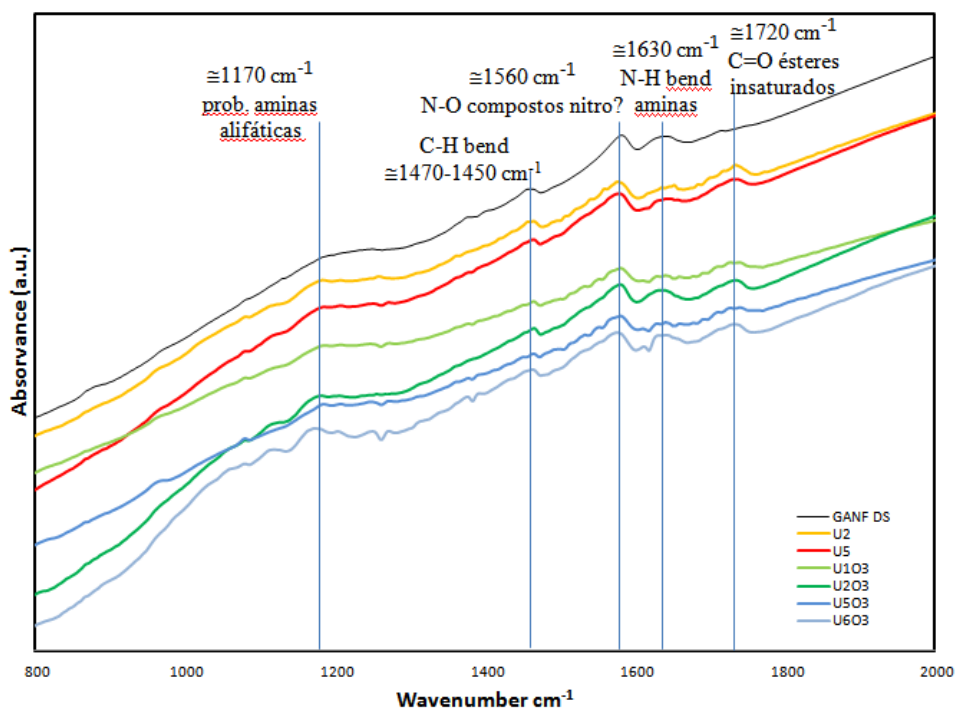


Fig. 3.48 – Excerto do espectro de FT-IR para as amostras referentes a GANF HCl desmineralizada funcionalizada com ureia.

De acordo com a análise dos espectros, tanto para as amostras U_x submetidas ao processo de funcionalização com ureia sólida, como para as U_xO_3 , submetidas a tratamento prévio com ozono durante 90 minutos, foi detectada a presença de aminas alifáticas (lig. C-N) pico de baixa intensidade a 1170 cm^{-1} , mais intenso para as amostras do tipo U_xO_3 , aminas primárias (NH_2) (lig. N-H bend) a 1630 cm^{-1} e outros compostos nitro (NO_2) (lig. N-O) num pico a 1560 cm^{-1} . No entanto a variação da intensidade dos picos é quase nula, o que indica que mais uma vez, não se observa grande diferença entre a GANF não funcionalizada e as amostras submetidas a funcionalização com ureia. Mais uma vez, a presença de um pico perto dos 1720 cm^{-1} , permite identificar a ligação C=O (ésteres insaturados). Este pico não se encontra na GANF não funcionalizada.

Não foram detectados picos representando amidas para a zona de $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, apenas picos na zona de $2950\text{-}2800$, que representam a presença de ligações 'C-H stretch' (alcanos).

4. Conclusões e Trabalho Futuro

Neste trabalho estudou-se a possibilidade de introduzir grupos funcionais em nanofibras de carbono, nomeadamente através de técnicas em fase gasosa. Foram preparadas amostras utilizando CNF sem ser submetida a qualquer tratamento prévio antes da funcionalização, e CNF desmineralizada com HCl.

Para a funcionalização com ozono, podemos concluir que este método permitiu a introdução de grupos oxigenados, aumentando a presença de nomeadamente grupos carboxílicos, anidridos carboxílicos e lactonas e alguns fenóis em relação à nanofibra não funcionalizada. As amostras foram caracterizadas utilizando o método de Boehm, verificando-se um aumento da quantidade de grupos ácidos (totais) e carboxílicos introduzidos, que aumenta com o tempo de ozonização. A caracterização de superfície por espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS) permitiu-nos também confirmar a presença de grupos carboxílicos na superfície das amostras funcionalizadas, embora esta técnica não desse bom resultado para as amostras preparadas com CNF não desmineralizada. O mesmo aconteceu usando o método de Boehm, nomeadamente nas titulações para quantificar os grupos carboxílicos, pois o conteúdo mineral é responsável por alguns resultados anómalos. Para as amostras preparadas com CNF desmineralizada previamente com HCl diluído, a caracterização das amostras permitiu obter resultados mais satisfatórios.

Na caracterização das amostras por termogravimetria de massas TG-MS, as amostras mostram um aumento significativo da percentagem mássica de oxigénio presente em relação às CNF não funcionalizadas GANF 4 DS e GANF HCl (desmineralizada), o que confirma a introdução de grupos oxigenados. O aumento de H₂O e CO₂ libertados pelas amostras não revela a existência de uma relação tão linear com o tempo de ozonização. Este facto pode ser devido a alguma água libertada pelas amostras na análise TG-MS ser humidade (ambiental) presente na amostra, o que pode variar de amostra para amostra.

Ao caracterizar as amostras ozonizadas por XPS, para as amostras preparadas com GANF 4 DS não desmineralizada, os resultados não foram muito diferentes da CNF normal, provavelmente por causa da presença de conteúdo mineral (compostos de Ni, óxidos de enxofre, etc.) que afectam este tipo de análise. No entanto, é bastante claro que existe um aumento de oxigénio com os tratamentos, e este aumento é proporcional ao tempo que a amostra foi submetida a tratamento com ozono. Para as amostras preparadas com GANF desmineralizada, nos espectros C1s pode-se identificar, para além dos picos a 284,3 eV (ligações C=C) e 285,7 eV (ligações entre átomos de C e outros grupos oxigenados), um terceiro pico com concentração entre 2,5% e

4,5% a 288,1 eV, o que nos indica a presença de ligações C=O ou O-C=O, como seria de esperar no caso de introdução de grupos carbonilo e carboxílicos, nas nanofibras. Nas amostras de GANF HCl também se identificou a possível presença de álcoois e éteres. No geral o método de funcionalização com ozono foi bastante bem sucedido.

Para as amostras funcionalizadas com amoníaco, o estudo dos resultados obtidos por análise elementar CHNS permite-nos observar um aumento da percentagem de N presente na amostra, quando comparada com as amostras não funcionalizadas GANF DS e GANF DS HCl o que indica a introdução de grupos azotados, (provavelmente amins e amidas) e a percentagem atómica de azoto aumenta linearmente com o aumento da duração de exposição das CNFs ao fluxo de ar/NH₃ no processo de amoxidação, para 1, 2 e 3 horas. No entanto, embora a introdução de grupos azotados nestas amostras seja visível, os valores obtidos não diferem do das nanofibras não-funcionalizadas.

Para as amostras funcionalizadas com amoníaco em que as CNFs desmineralizadas com HCl foram submetidas a funcionalização prévia com ozono durante 90 minutos, os resultados são semelhantes às amostras anteriores, com as amostras a apresentarem um aumento até 200% na composição de azoto, comparando com as CNFs GANF 4 DS e GANF DS HCl. No entanto, este aumento é ainda reduzido, o que nos indica que a amoxidação não é adequada, como processo para introduzir grupos azotados nas CNFs. Este processo também implicava perdas muito elevadas de nanofibras no reactor durante o processo, visto que as CNFs eram arrastadas pela corrente húmida de ar/amoníaco dentro do reactor, com a humidade a fazer com que uma parte da amostra se colasse às paredes do reactor.

Nas amostras submetidas a funcionalização com NH₃ durante 2 ou 3 horas observou-se maior percentagem de grupos funcionais, sendo os picos de absorção mais intensos do que as amostras submetidas apenas a 1h de tratamento.

A análise à superfície das amostras por XPS não permitiu uma análise exacta das amostras. Não foi detectada a presença de azoto. Para as amostras funcionalizadas com amoníaco preparadas com CNF carboxilada com ozono durante 90 minutos pode-se identificar a presença de grupos carboxilo em muito baixa quantidade e ligações do tipo grafítico. No geral obteve-se pouca informação através desta técnica.

Após análise FTIR das amostras, identificou-se um pico de baixa intensidade a 1170 cm⁻¹, o que sugere a possível presença de amins alifáticas (lig. C-N), também se identificou a presença de amins primárias (NH₂) (lig. N-H bend) a 1630 cm⁻¹, e outros compostos nitro (NO₂) (lig. N-O) num pico a 1560 cm⁻¹, não se tendo detectado amidas. No entanto, comparando os picos das amostras com as CNFs não funcionalizadas, a variação da intensidade é muito baixa, o que

indica que não se distingue grande diferença entre a GANF não funcionalizada e as amostras submetidas a amoxidação com amoníaco. Provavelmente devido às altas temperaturas utilizadas nos ensaios de funcionalização com amoníaco, os grupos que pretendíamos introduzir tal como aminas, amidas e piridinas degradaram-se na gama de temperaturas utilizada (300 °C – 350 °C). Os resultados foram pouco satisfatórios para este processo. Parece não haver introdução de amidas utilizando este processo. Seria interessante prosseguir experiências utilizando outras gamas de temperatura, para analisar o efeito desta na funcionalização.

Para as amostras funcionalizadas com ureia em estado sólido, os resultados da caracterização mostraram que o processo foi mais bem-sucedido para as amostras preparadas com ureia sólida 50% em peso, do que para as preparadas com apenas 5% ureia em peso. A ureia decompõe-se em vapores e a cura das amostras foi feita a 350 °C durante 3 horas, utilizando ar ou N₂ como gás de cura.

A análise XPS indicou um aumento significativo da percentagem de N presente na amostra depois da funcionalização, tendo esse aumento sido significativo para as amostras previamente ozonizadas e preparadas com 50% ureia em peso. Um erro de análise e o facto de algumas amostras reduzirem muito o seu peso devido à decomposição da ureia em vapores, fez com que algumas amostras não chegassem para todos os tipos de caracterização pretendidos. Para a análise XPS, houve algumas amostras U_x, cuja percentagem de N não foi analisada, não podendo por isso avaliar-se por esta técnica. Contudo, para as amostras previamente ozonizadas, obteve-se através da análise de desconvolução dos picos dos gráficos de N para estas amostras em geral dois picos largos, identificando algumas amidas, piridinas e nitrilos. Na caracterização por FTIR, ao analisar-se os espectros, para todas as amostras foi identificado um pico de baixa intensidade a 1170 cm⁻¹, que pode indicar a presença de aminas alifáticas (lig. C-N). Este pico encontra-se mais evidenciado nas amostras UxO₃. Também foram identificados picos correspondentes a aminas primárias (NH₂) (lig. N-H bend) a 1630 cm⁻¹ e compostos nitro (NO₂) (lig. N-O) a 1560 cm⁻¹. Mais uma vez, a presença de um pico perto dos 1720 cm⁻¹, sugere a presença de ligações C=O (ésteres insaturados), pico este que não se encontra na GANF não funcionalizada. Não foram detectados picos que nos permitissem indentificar a presença de amidas.

No geral o gás de cura não parece ter grande efeito na introdução de grupos nitrogenados nas amostras funcionalizadas com ureia. A ozonização prévia das amostras permitiu a identificação de mais grupos oxigenados nas amostras, como seria de esperar.

Como trabalho futuro, seria interessante estabelecer um protocolo de desmineralização das fibras optimizado, utilizando outros tipos de ácido, (por exemplo ácido nítrico) em várias concentrações, para se poder comparar possíveis diferenças na quantidade de conteúdo mineral

removido após lavagem. As CNFs desmineralizadas permitem obter melhores resultados nestes processos de funcionalização em fase gasosa e a otimização do processo de desmineralização seria vantajosa, em termos de custo de reagentes e tempo, sendo possível preparar maiores quantidades mais rapidamente, caso haja interesse em preparar materiais compósitos com estas fibras a uma maior escala (scale-up industrial).

Também seria recomendável estudar de forma mais extensiva o processo de amoxidação usando uma gama de temperaturas mais baixas, para estudar o efeito da temperatura na introdução de grupos nitrogenados nas CNFs.

O método de funcionalização usando ozono, que apresenta melhores resultados, também beneficiaria de uma otimização para scale-up.

Por fim, seria interessante utilizar amostras de nanofibras funcionalizadas e preparar materiais compósitos com matrizes termoplásticas, de forma a estudar os efeitos nas propriedades mecânicas resultantes destes materiais. As superfícies das nanofibras, com funcionalidades de interesse

5. Referências Bibliográficas

- [1] Iijima S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 1991; 354 (6348): 56-58.
- [2] Oberlin A, Endo M and Koyama T. *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth, 1976. 32(3): p. 335-349.
- [3] Rodriguez, N.M., A. Chambers and R.T.K. Baker. 1995. *Langmuir* 11: 3862
- [4] Nanofibras de Carbono de Grupo Antolín (GANF) 2008 Foro Sobre Nuevos Materiales y nanotecnología [ONLINE] [Consult. 15 Nov. 2012] Disponível em WWW: < http://www.uc3m.es/portal/page/portal/investigacion/promocion/jornadas-antioresl/foro_nuevos_materiales_y_nanotecnologia/Ganf.pdf>.
- [5] Vera-Agulló J. *Nanofilamentos de Carbono, sus tratamientos superficiales y su aplicación en materiales compuestos de matriz polimérica*. Universidad de Alicante, Departamento de Ingeniería Química, Alicante: 2008.
- [6] P. Serp, JL Figueiredo (Eds.), *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc. 2009.
- [7] *Principle of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)* [Online]. [Consult. 21 Jun. 2010] Disponível em WWW: <URL:<http://www.texample.net/tikz/examples/principle-of-x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>>.
- [8] Rizo, Helena Varela. *Comportamiento de Nanofibras de Carbono y Grafeno en Nanocompuestos de Matriz Polimérica Termoplástica*. Universidad de Alicante, Departamento de Ingeniería Química, Alicante: 2010.
- [9] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfão JJM. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon 1999; 37 (9): 1379-1389.
- [10] Boehm HP. *Chemical identification of surface groups*. Advanced Catalysis, 1966. 16: p. 179-225.
- [11] Hung-Lung Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang. *The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment*. Chemosphere 47 (2002) 257–265.
- [12] LASurface.com - ThermoFisher Scientific [Online]. [Consult. 21 Jun. 2010] Disponível em WWW: <URL:<http://www.lasurface.com/accueil/index.php/>>.
- [13] W. Kowbel, C.H. Shan. *The mechanism of fiber—matrix interactions in carbon—carbon composites*. Carbon, Volume 28, Issues 2–3, 1990, Pages 287–299.

A. Apêndices

I. Funcionalização com Ozono: Dados de aumento de peso.

Dados de aumento de peso para as amostras tratadas com ozono.

Amostra	m CNF (g)	m após O ₃ (g)	% Δm CNF
GANF 4 DS 30	2,9790	3,0560	2,5848
GANF 4 DS 60	3,0181	3,1108	3,0715
GANF 4 DS 90	3,0057	3,1090	3,4368
GANF 4 DS 150	3,0174	3,0710	1,7764
GANF 4 DS 240	3,0131	3,0768	2,1141
GANF 4 DS 600	3,0177	3,2758	8,5529
GANF HCl 30	2,9955	3,0667	2,3769
GANF HCl 60	3,0186	3,1311	3,7269
GANF HCl 90	3,0242	3,1508	4,1862
GANF HCl 150	2,9912	3,1283	4,5834
GANF HCl 240	3,0120	3,1651	5,0830
GANF HCl 600	3,0454	3,2588	7,0073

II. Curvas de Titulação para as Amostras Funcionalizadas com Ozono

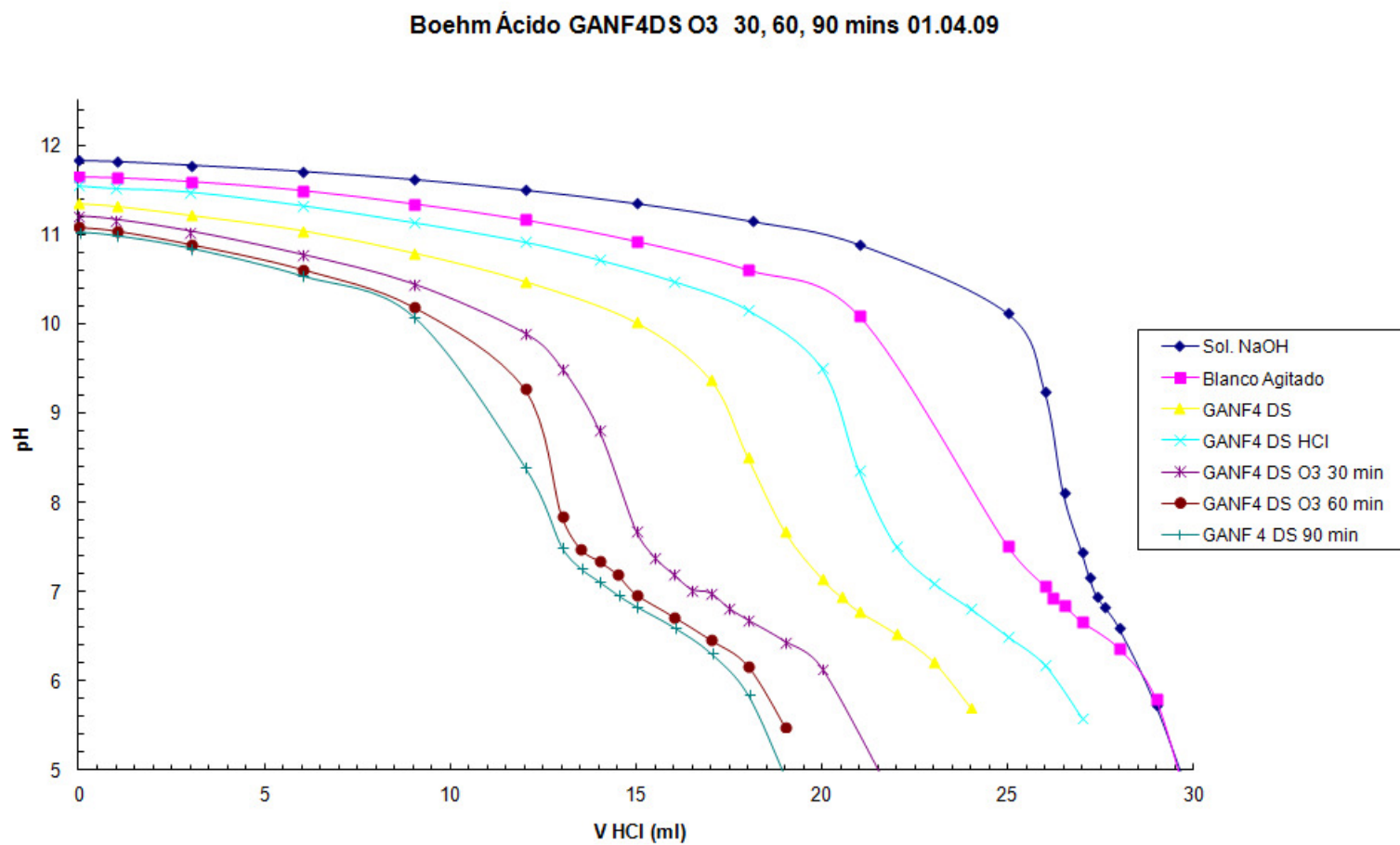


Fig. A.1 – Curva de titulação do Boehm Ácidos Totais para as amostras funcionalizadas com ozono GANF 4 DS 30, 60 e 90 minutos.

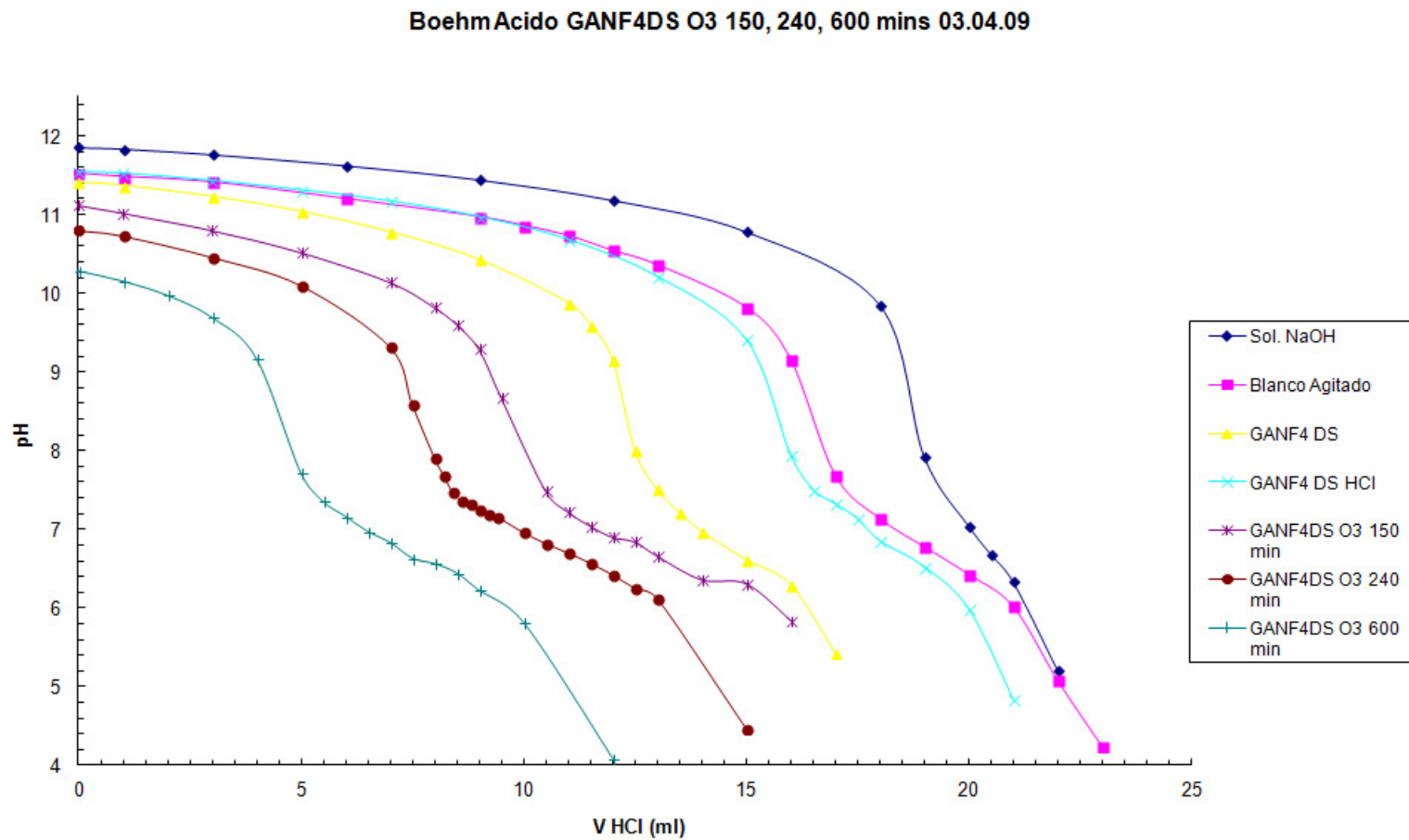


Fig. A.2 – Curva de titulação do Boehm Ácidos Totais para as amostras funcionalizadas com ozono GANF 4 DS 150, 240 e 600 minutos.

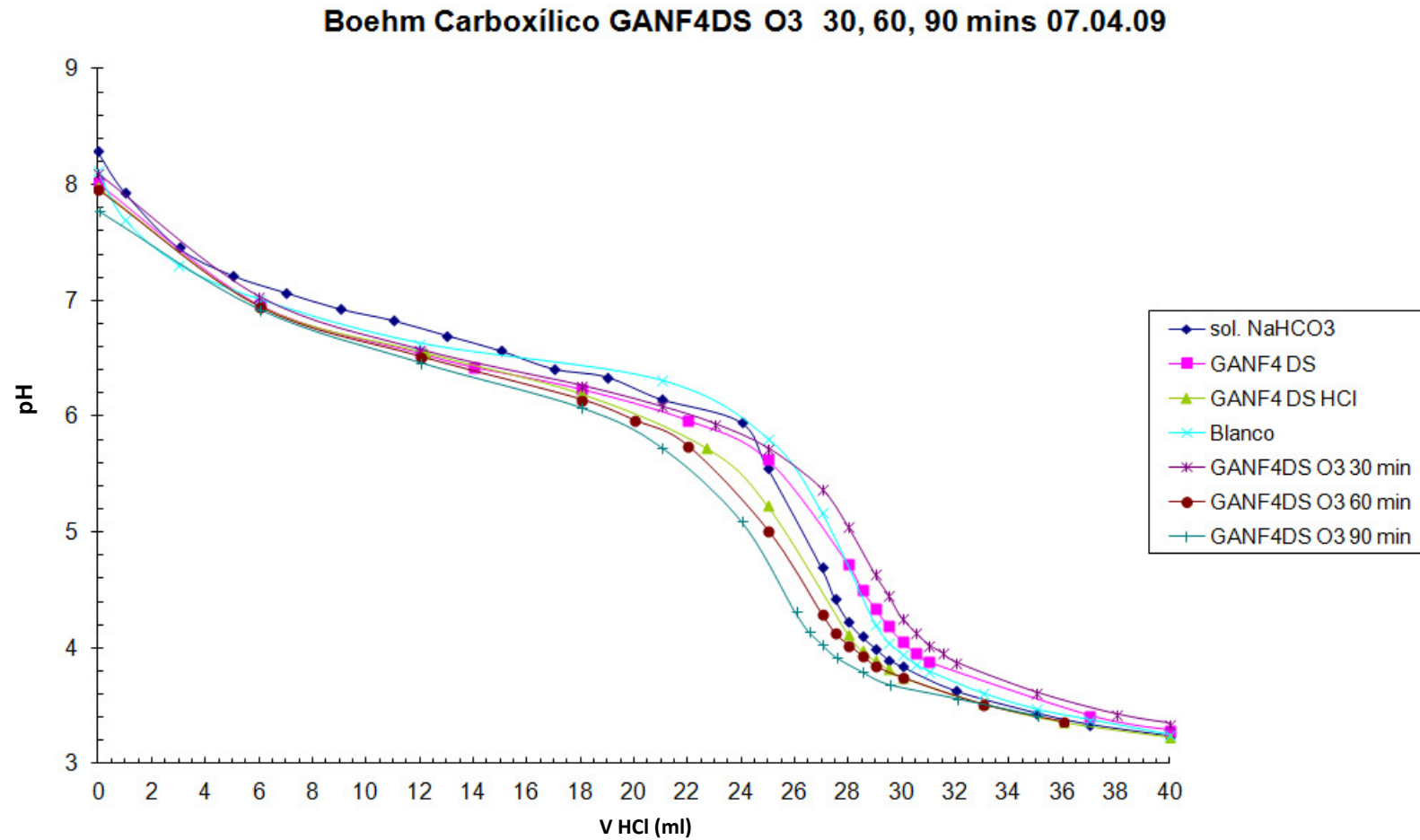


Fig. A.3 – Curva de titulação do Boehm Carboxílicos para as amostras funcionalizadas com ozono GANF 4 DS 30, 60 e 90 minutos.

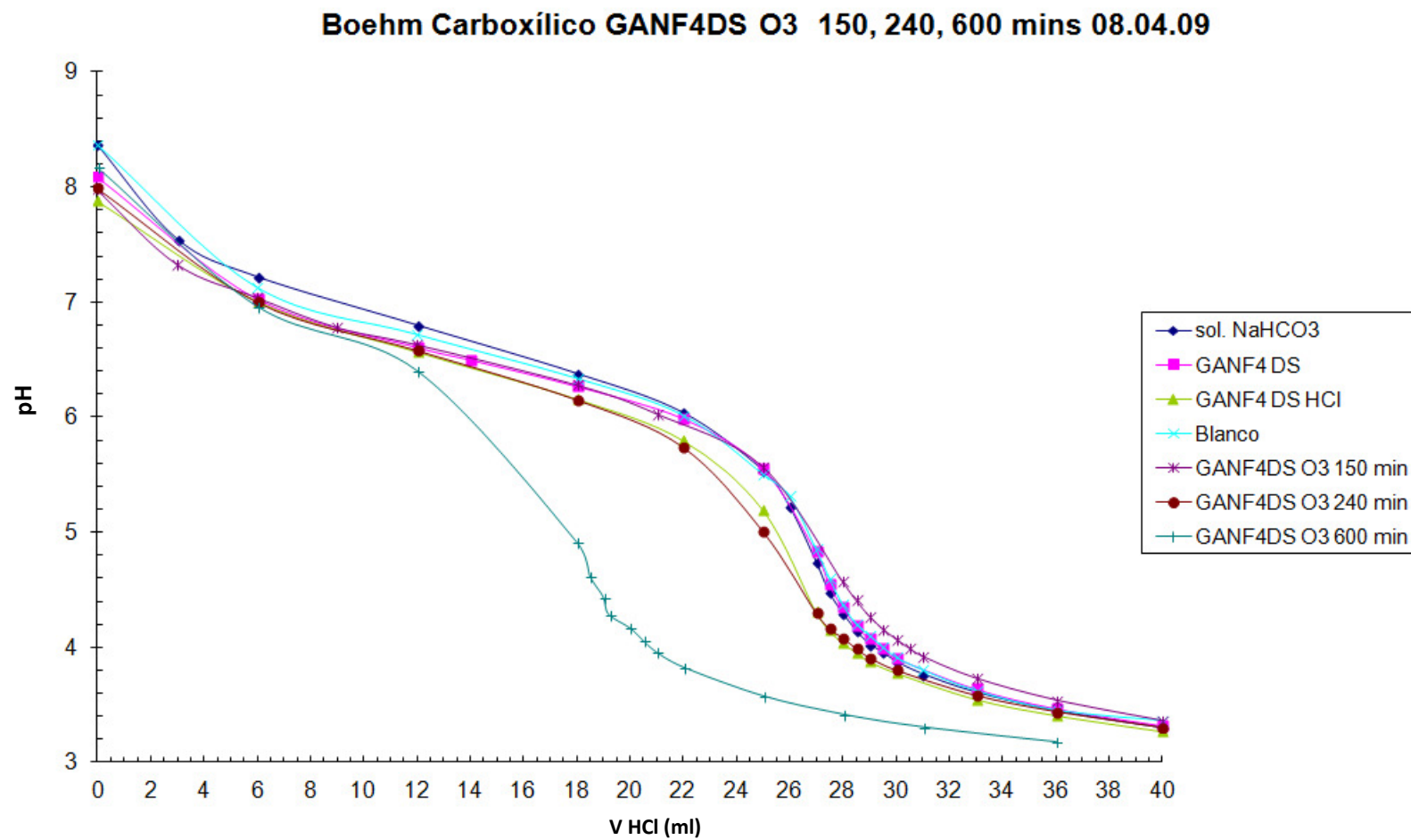


Fig. A.4 – Curva de titulação do Boehm Carboxílicos para as amostras funcionalizadas com ozono GANF 4 DS 150, 240 e 60 minutos.

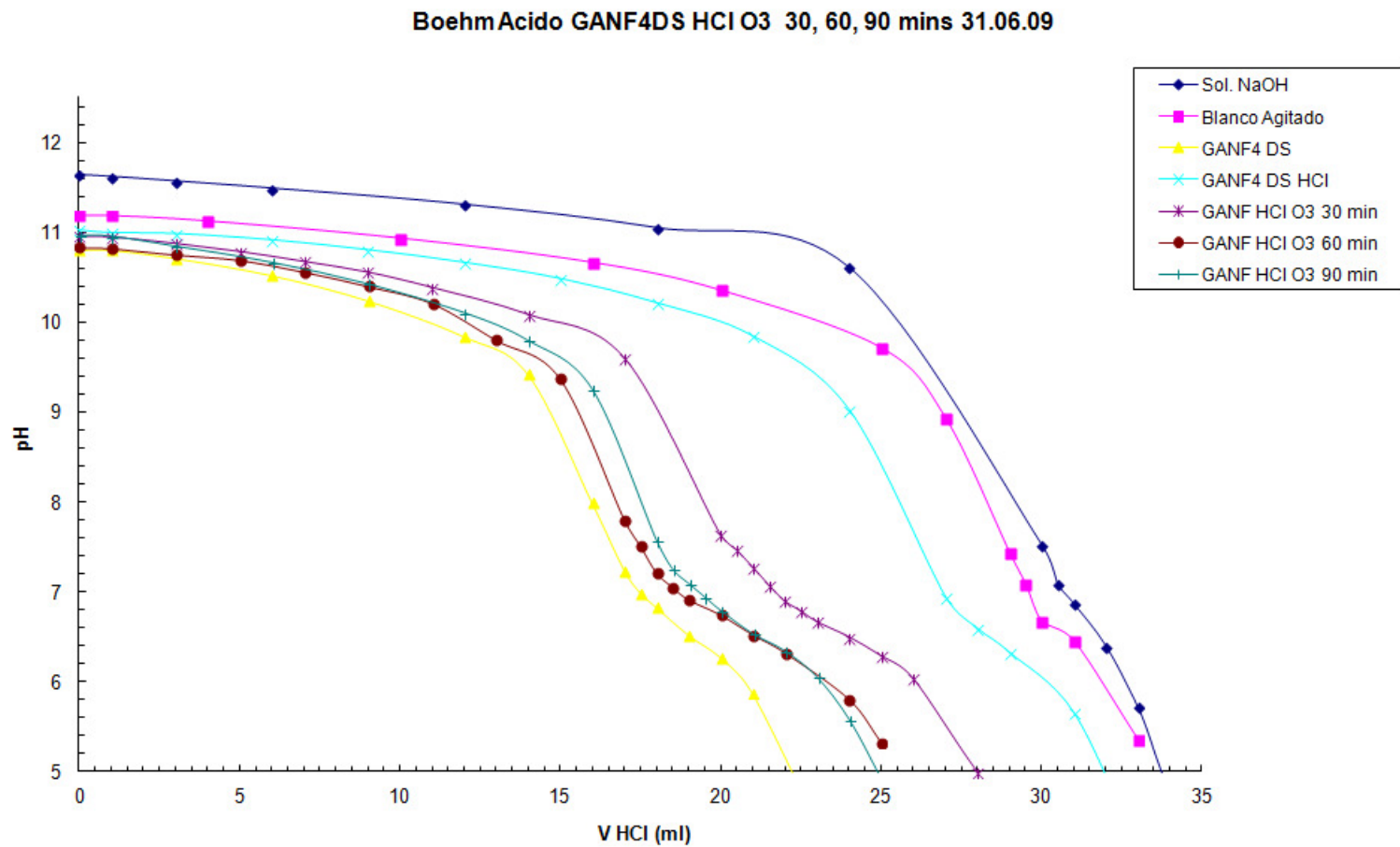


Fig. A.5 – Curva de titulação do Boehm Ácidos Totais para as amostras funcionalizadas com ozono GANF HCl 30, 60 e 90 minutos.

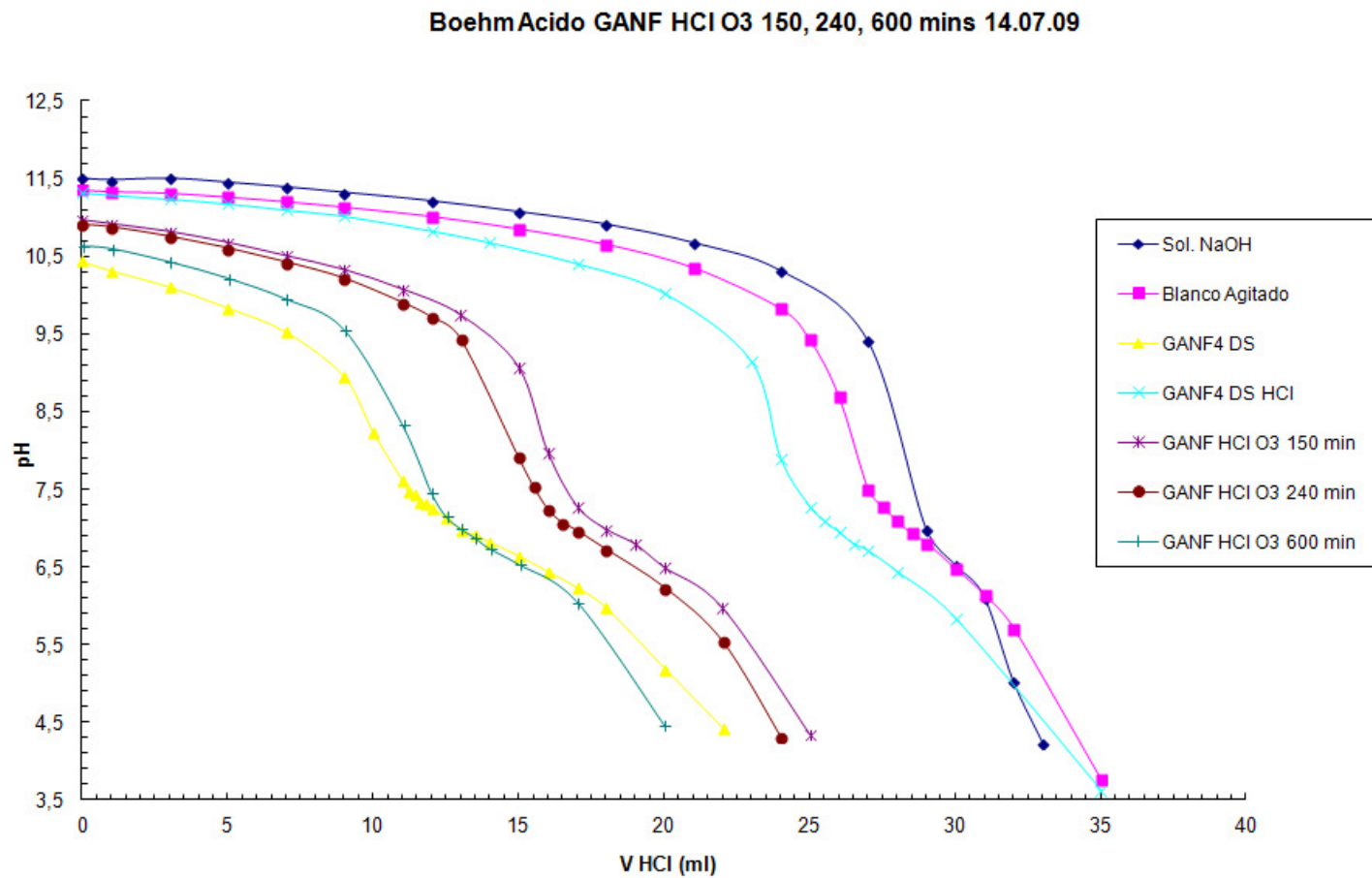


Fig. A.6 – Curva de titulação do Boehm Ácidos Totais para as amostras funcionalizadas com ozono GANF HCl 150, 240 e 600 minutos.

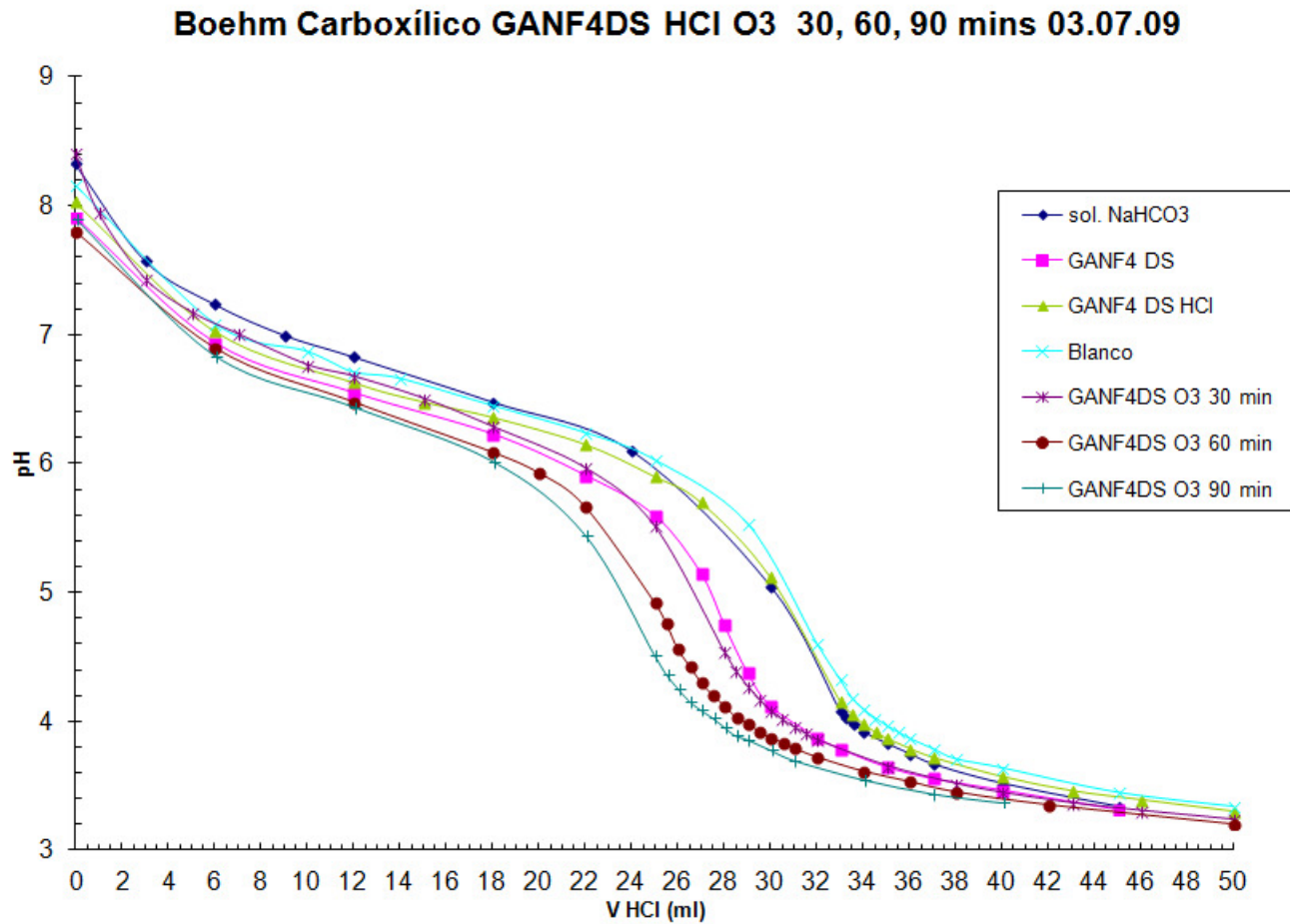


Fig. A.7 – Curva de titulação do Boehm Carboxílicos para as amostras funcionalizadas com ozono GANF HCl 30, 60 e 90 minutos.

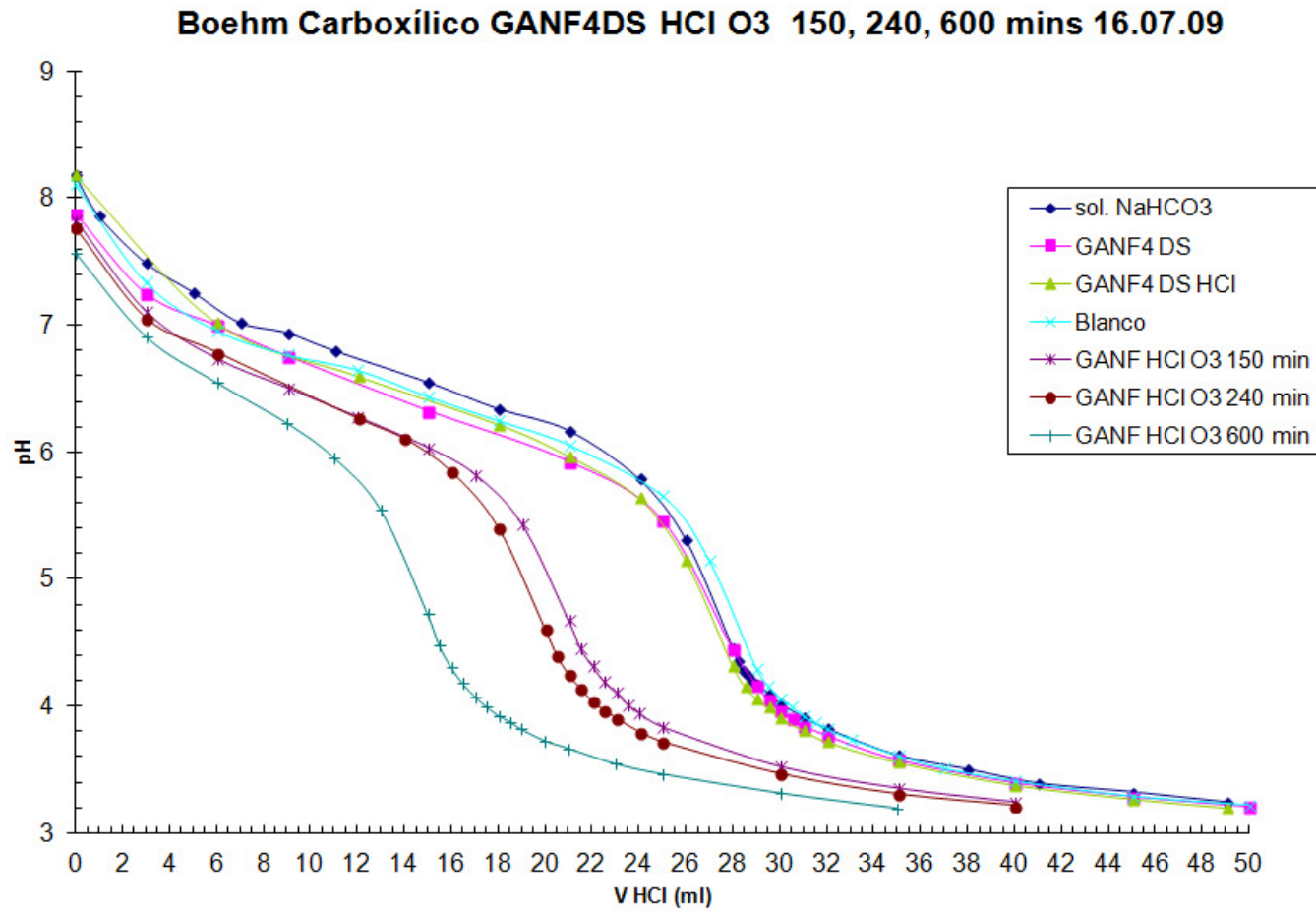


Fig. A.8 – Curva de titulação do Boehm Carboxílicos para as amostras funcionalizadas com ozono GANF HCl 150, 240 e 600 minutos.